Addition aromatischer Thiole an Chinone

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 7. Okt. 1937 von

Karl Aichinger

aus Aschaffenburg.

1937

Druckerei und Verlag wissenschaftl. Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Berichterstatter:

Geheimer Regierungsrat Professor Dr. O. Dimroth.
Professor Dr. B. Emmert.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Geheimrat Dimroth in der Zeit von November 1935 bis Juni 1937 ausgeführt.

Für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und die vielseitige Unterstützung spreche ich Herrn Geheimrat Dimroth meinen herzlichsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil. Seite

A. Addition aromatischer Thiole an Chinone 1
B. Thiazonsynthesen 5

Versuchsteil.

A. Addition aromatischer Thiole an Chinone:

I. 1. Benzochinon und Thiophenol 10
2. Benzochinon und o Nitrothiophenol 11
3. Benzochinon und p Nitrothiophenol 12
4. Benzochinon und o Methoxythiophenol 13

II. 5. 1,4 Naphtochinon und Thiophenol 15
6. 1,4 Naphtochinon und o Nitrothiophenol 16
7. 1,2 Naphtochinon und o Nitrothiophenol 18

III. 8. Chinizarinchinon und Thiophenol 19
9. Chinizarinchinon und o Nitrothiophenol 20
10. 5—Oxyanthradichinon und o Nitrothiophenol 21
11. Alizarinbordeauxchinon und o Nitrothiophenol 22
12. Alizarinbordeauxchinon und Thiosalicylsäure 23

B. Synthese von Thiazonen aus:

1. o Nitrophenylthio—benzochinon 24
2. o Nitrophenylthio—1,4—naphtochinon 25
3. o Nitrophenylthio—1,2—naphtochinon 26
4. o Aminothiophenol und 1,2—Naphtochinon 27
5. (o Carbaethoxyamino)—thiophenol und 1,2—Naphtochinon . 27
6. (2—Carbaethoxyamino—5—methoxy)—thiophenol und 1,2—Naphtochinon 30
7. (2—Carbaethoxyamino)—1—thionaphtol und 1,2—Naphtochinon 33

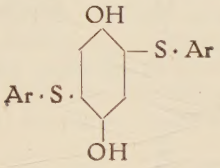
Digitized by the Internet Archive
in 2026

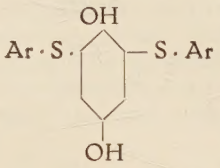
https://archive.org/details/IA41549802_0169

Theoretischer Teil.

A. Addition aromatischer Thiole an Chinone.

Die Addition von Thiolen an Chinone ist bisher nicht sehr eingehend studiert worden Troeger[1]) und dann Posner[2]) haben die Einwirkung von Thiophenol auf Benzochinon untersucht. Posner erhielt dabei chinhydronartige Stoffe, für die er Konstitutionsformeln aufstellte, die längst überholt sind und aus diesen 2 Disubstitutionsprodukte,





sowie durch Oxydation die zugehörigen Chinone.

Kraft[3]) hat in seiner Arbeit am hiesigen Institut die Additionsreaktionen des Thiophenols sowie seiner o- Nitro-, p- Nitro- und p- Methoxyderivate an Benzochinon näher untersucht. Auch ihm gelang es nicht glatt nur ein Molekül eines Thiophenols an Benzochinon zu addieren. Mit o und p Nitrothiophenol erhielt er zwar diese Monosubstitutionsprodukte, aber im Gemenge mit den disubstituierten Verbindungen. Aus Benzochinon und Thiophenol und seinem p Methoxyderivat aber konnte er ausschließlich die disubstituierten Verbindungen darstellen.

Ein Disubstitutionsprodukt des 1,4 Naphtochinons, das Bis-2,3-(o Nitrophenylmerkapto)-1,4-Naphtochinon (siehe Formel VIII i. Folg.), wurde auf einem anderen Wege, nicht durch Addition, sondern durch Substitution aus dem 2,3 Dichlor 14 Naphtochinon von Fries und Ochwat[4]) erhalten.

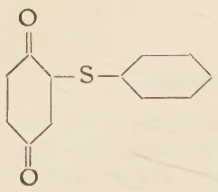
Ich habe nun Versuche unternommen, um durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen in glatter Reaktion die noch unbekannten Monothioverbindungen zu gewinnen. Dies gelang auch, mit Ausnahme von zwei Fällen — o Methoxythiophenol und Benzochinon und p Nitrothiophenol und 1,4 Naphtochinon —, in denen stets neben dem Monosubstitutionsprodukt auch die disubstituierte Verbindung entstand.

Ich untersuchte so die Reaktionen von Benzochinon mit Thiophenol und seiner o Nitro-, p Nitro-, und o- Methoxyderivate, wobei ich das

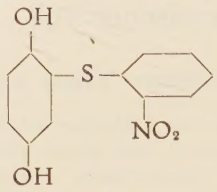
---

[1]) J. p. Ch. 53. 482 (1896).
[2]) A. 336, 85 (1904). J. p. Ch. 80, 270 (1909).
[3]) Diss. Würzburg 1932.
[4]) B. 56. 1301 (1923).

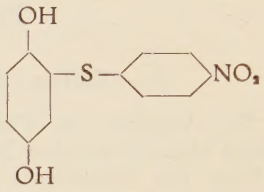
Phenylthiobenzochinon (Formel I), (o Nitrophenylthio)-benzohydrochinon (Formel II), (p Nitrophenylthio)-benzohydrochinon (Formel III) und vom o Methoxyderivat das (o Methoxyphenylthio)-benzochinon (Formel IV) und das Bis-(o Methoxyphenylthio)-benzochinon (Formel V) bzw. die zugehörigen Hydrochinone und Chinone erhielt.



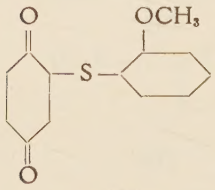
I.



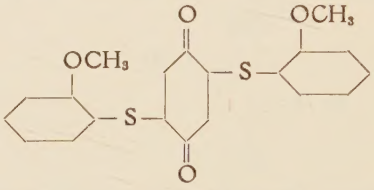
II.



III.

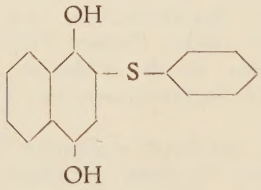


IV.

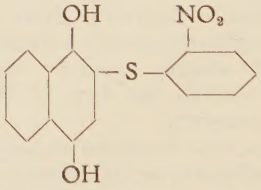


V.

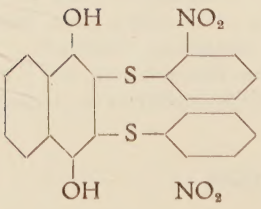
Vom 1,4 Naphtochinon konnte ich mit Thiophenol und o Nitrothiophenol das (Penylthio)-1,4-Naphtohydrochinon (Formel VI), das (o Nitrophenylthio)-1,4-Naphtohydrochinon (Formel VII) und das Bis-(o Nitrophenylthio)-1,4-Naphtohydrochinon (Formel VIII), sowie die entsprechenden Chinone gewinnen. 1,2-Naphtochinon lieferte mit o Nitrothiophenol (o Nitrophenylthio)-1,2-Naphtohydrochinon bzw. hieraus durch Oxydation das (o Nitrophenylthio)-1,2-Naphtochinon (Formel IX).



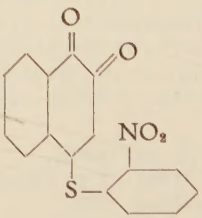
VI.



VII.

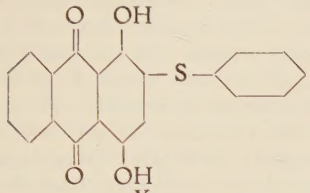


VIII.

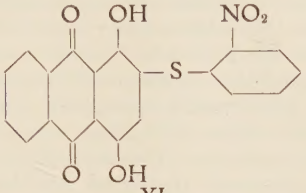


IX.

An Chinizarinchinon wurde Thiophenol und sein o Nitroderivat addiert; es konnten so (Phenylthio)-chinizarin (Formel X) und (o Nitrophenylthio)-chinizarin (Formel XI) erhalten werden.

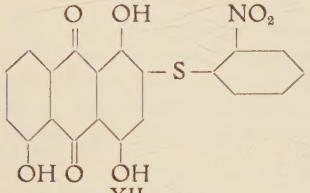


X.

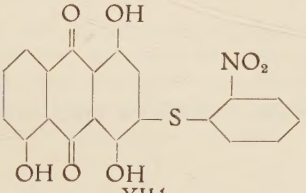


XI.

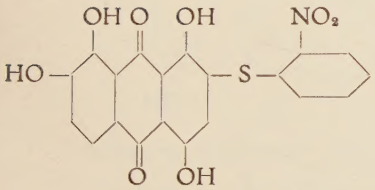
Die Addition von o Nitrothiophenol an 5 Oxyanthradichinon lieferte einen Stoff, in dem die Nitrophenylthiogruppe entweder in 2 oder 3 Stellung sitzt (Formel XII a und b) und die Addition des gleichen Merkaptans an Alizarin-Bordeauxchinon ergab ein (o Nitrophenylthio)-Alizarin-Bordeaux. Es sind hier 3 Additionsverbindungen möglich, wie die Formeln XIII a, b, c aufzeigen. Aus Thiosalicylsäure und Alizarin-Bordeaux ließ sich ein (o Carbonsäure-phenylthio)-Alizarin-Bordeaux gewinnen. Auch hier ergeben sich die 3 Additionsmöglichkeiten (Formeln XIV a, b, c). Diese Verhältnisse sind im einzelnen noch nicht geklärt.



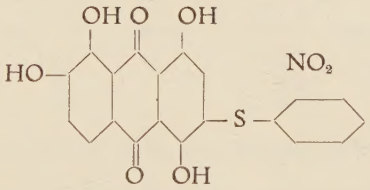
XII a



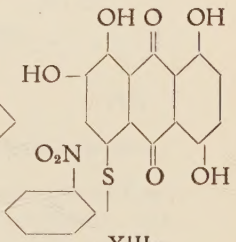
XII b



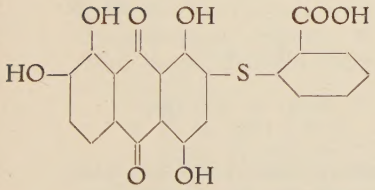
XIII a



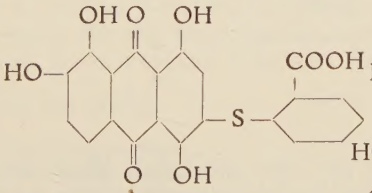
XIII b



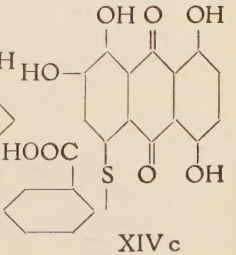
XIII c



XIV a



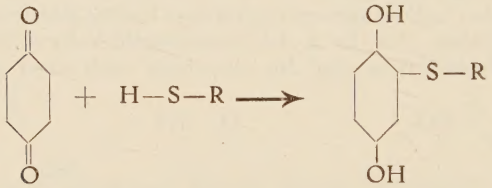
XIV b



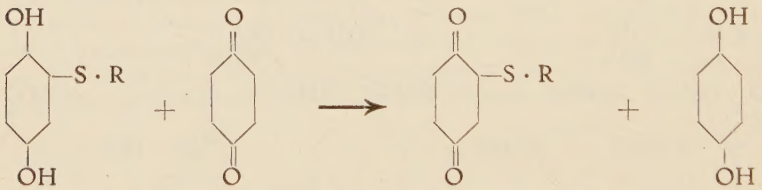
XIV c

Wie später bei den Thiazonsynthesen ausgeführt wird, wurden noch Carbäthoxyaminothiophenole an 1,2 Naphtochinon addiert.

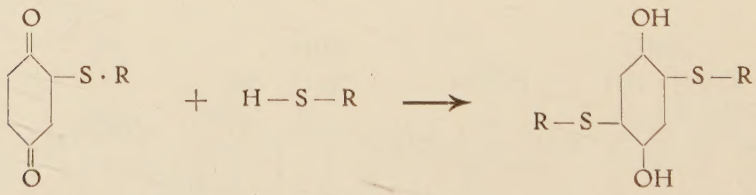
Das Prinzip um jeweils nur die Monothioverbindungen zu erhalten, war nicht mit Lösungen, sondern mit feinst verteilten Suspensionen der Reaktionsteilnehmer zu arbeiten. Es hatte dies den Vorteil, daß die zuerst sich bildende Monothioverbindung, wegen der geringen Menge Lösungsmittel sofort ausfallen mußte und dadurch einer weiteren Addition nicht mehr zugänglich war. Um dies zu bewerkstelligen, mußte mitunter unter Kühlung, sogar bisweilen in einer Kältemischung gearbeitet werden. Die erreichten Ausbeuten waren durchwegs sehr zufriedenstellend. Lediglich bei den schon oben erwähnten zwei Reaktionen — Benzochinon und o Methoxythiophenol und 1,4 Naphtochinon und o Nitrothiophenol — war die Additionsgeschwindigkeit eines zweiten Moleküls Thiol an das Monothiochinon größer, als die Kristallisationsgeschwindigkeit des letzteren, deshalb wurden die Mono- und Bisthioverbindungen hier nebeneinander erhalten. — Der primären Reaktion:



folgt unter Oxydation eine zweite:



und eine dritte:

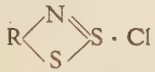


Welches der drei möglichen Einwirkungsprodukte erhalten wird, hängt von den Löslichkeitsverhältnissen und auch von den Oxydationspotentialen der einzelnen Stoffe ab.

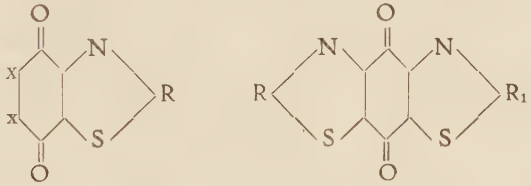
B. Thiazonsynthesen.

Die Synthese von Thiazonen ist in der Hauptsache zuerst durch Arbeiten von Kehrmann [5]), der das Phenazthion (Thiazon), Formel XV, und Benzonaphtothiazon (Formel XVI) näher untersucht hat, bewerkstelligt worden. Das erstere konnte er erstmalig aus 3 Aminophenazthoniumchlorid, durch Kochen mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung erhalten. Als bessere Darstellungsmethode gibt er jedoch die Oxydation von Thiodiphenylamin mit Eisen-III-chlorid an. Die letzte Darstellungsmethode wurde von Pummerer und Gaßner [6]) noch weiter ausgearbeitet. Für Benzonaphtothiazon ist die Darstellung aus Phenyl-α-naphtylamin mit Schwefel und Stehenlassen der schwefelsauren Lösung für längere Zeit, erwähnt, besser gewinnt man es aber aus Thiophenyl-α-naphtylamin durch Oxydation mit Eisen-III-chlorid.

In den Patentschriften ist die Synthese von Thiazonen und Thiazinchinonen vielfach durchgeführt worden. Sie geht aus von der Einwirkung von Schwefelchlorid, in überschüssigem Schwefelchlorid, auf trokkene, aromatische Aminosalze nach Herz [7]), bei der Körper folgender Konstitution entstehen:



und die bei alkalischer Verseifung die o Aminomerkaptane liefern (Herz) [8]). Sowohl die Anlagerungsprodukte, als auch die o Aminomerkaptane lassen sich mit Benzochinon und Halogenbenzochinonen zu Thiazinen kondensieren (Herz) [9]), wobei Körper erhalten werden, die sich durch die nachstehenden Formeln wiedergeben lassen:

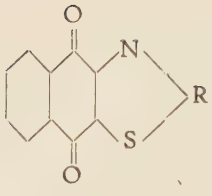


wobei x = Halogen oder H und R = R_1 sein können.

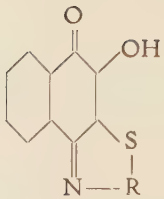
Auch mit den Chinonen der Naphtalinreihe erhält man durch Kondensation mit den Schwefelchlorid-Anlagerungsprodukten oder den o Aminomerkaptanen, Thiazine, wie dies von Herz [10]) dargelegt ist. Hier geht die Kondensation mit 3,4 Dichlor-β-Naphtochinon oder 2,3 Dichlor-α-Naphtochinon leichter vor sich, als mit nicht substituierten Chinonen. Man gewinnt dabei Thiazine, deren Formeln folgendes Bild aufweisen:

---

[5]) A. 322. 54 (1902), B. 54. 651 (1921).
[6]) B. 46. 2324 (1913).
[7]) Frdl. 14. 908 Nr. 360 690 (1921—1925).
[8]) Frdl. 14. 918 Nr. 367 346 (1921—1925).
[9]) Frdl. 14. 748 Nr. 398 877 (1921—1925).
[10]) Frdl. 14. 749 Nr. 398 878 (1921—1925).



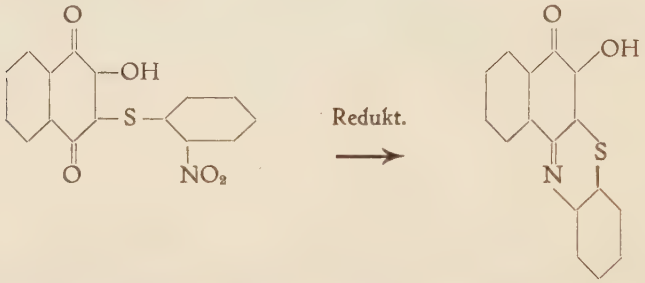
α



β

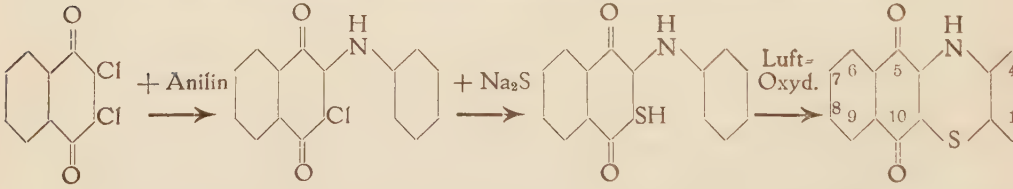
wobei R = Aryl bedeutet.

Von Herzberg [11]) wurde die Darstellung von Oxy-(benzonaphtothiazon) aus 2 Oxy 3, 2′ nitrophenylmerkapto-1,4-Naphtochinon durch Reduktionsmittel erreicht.



Man erhält ein Chlorsubstitutionsprodukt dieses Thiazons nach Herz [12]), wenn man das Einwirkungsprodukt von Schwefelchlorid auf Anilin mit 1,2 Naphtochinon kondensiert.

Fries und Kerkow [13]) haben [lin. (Benzonaphto) parathiazin] 5,10-Chinon aus 2,3 Dichlor, 1,4 Naphtochinon durch Umsetzung mit Anilin und Behandeln der entstehenden Chloranilinoverbindung mit Natriumsulfid zum Merkaptan, sowie nachheriger Luftoxydation erhalten.



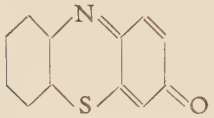
Ähnlich gestaltete sich die Darstellung von 1,2 Benzo [lin. (Benzonaphto) parathiazin 5,10 chinon] nach Fries und Köhler [14]), unter Verwendung von *β*-Naphtylamin zur Substitution statt des Anilins und von p Methoxybenzonaphtoparathiazin-5,10-Chinon (C. 1930 II 2187) unter Verwendung von p Aminoanisidin.

[11]) Frdl. 15. 438 Nr. 421 326 (1925—1927).
[12]) Frdl. 14. 751 Nr. 398 878 (1921—1925).
[13]) A. 427. 281 (1922).
[14]) B. 57. 496 (1924).

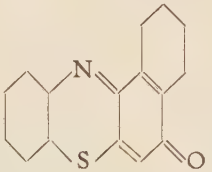
Die Darstellungsmethode, die in der vorliegenden Arbeit zu Thiazonen führte, ging aus von der Addition von o Nitrothiophenol an Chinone und Reduktion des Nitroadditionsproduktes zur Aminoverbindung. Durch Oxydation, die meist schon durch den Luftsauerstoff vor sich geht, tritt dann Ringschluß zum Thiazon ein. Es ist also hier ein vollständig neuer Weg beschritten worden.

Bei 1,4 Chinonen wird das o Nitrothiophenol am Kohlenstoffatom 3 addiert und durch Reduktion der Nitrogruppe, mit darauffolgender Oxydation tritt die Ringbildung mit dem Kohlenstoffatom 4 ein, unter Abspaltung von Wasser aus dem Molekül.

So wurde das Phenazthion (Formel XV) aus (o Nitrophenylthio)-benzochinon (Formel II) durch Reduktion zum (o Aminophenylthio)-benzohydrochinon, das als Chlorid anfällt, mit nachheriger Oxydation dargestellt. Das Benzonaphtothiazon (Formel XVI) wurde durch Reduktion von (o Nitrophenylthio)-1,4-Naphtochinon (Formel VII) zum Aminchlorid, mit darauffolgender Oxydation erhalten.



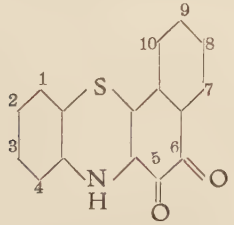
XV.



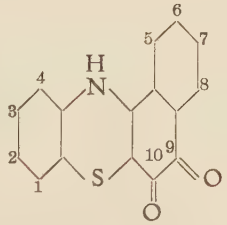
XVI.

Bei 1,2 Chinonen findet Addition von o Nitrothiophenol am Kohlenstoffatom 4 statt und bei Reduktion der Nitrogruppe mit nachheriger Oxydation erhält man den Ringschluß mit Kohlenstoffatom 3. Es bleiben also hier die beiden Sauerstoffatome im Molekül.

Es wurde so aus (o Nitrophenylthio)-1,2-Naphtochinon (Formel IX) durch Reduktion, mit alkalischer Hydrosulfitlösung, zur Aminothioverbindung und nachfolgender Oxydation, das ang. Benzonaphtothiazin 5,6 chinon (Formel XVII) gewonnen.



XVII.



XVIII.

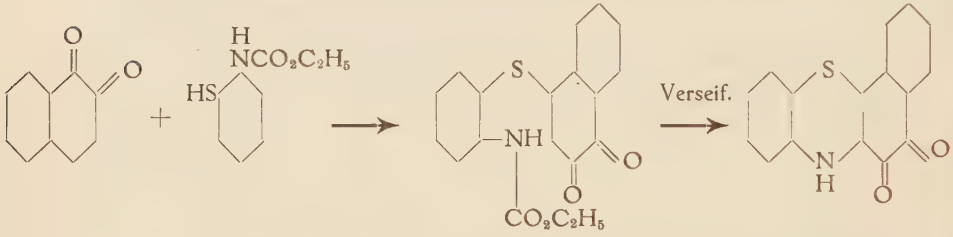
Bei der Addition von Aminomerkaptanen an 1,2-Chinone reagiert zuerst die Aminogruppe und addiert am Kohlenstoffatom 4, man erhält dann isomere Verbindungen.

o Aminothiophenol lieferte bei der Addition an 1,2 Naphtochinon

in der Hitze, sofort das isomere ang. Benzonaphtothiazin 9,10 Chinon der obigen Formel XVIII.

Schützt man aber die Aminogruppe des o Aminothiophenols zum Beispiel durch Carbaethoxylierung so kann man erreichen, daß sich wiederum die SH-Gruppe an das Chinon addiert. Durch nachträgliche Abspaltung der Carbaethoxylgruppe und nachträgliche Oxydation erhält man dann dieselben Stoffe, wie aus den Nitrothiophenolen.

So wurde durch Addition von (o Carbaethoxyamino)-thiophenol an 1,2 Naphtochinon, mit nachheriger Verseifung der Carbaethoxygruppe des Additionsproduktes, das ang. Benzonaphtothiazin 5,6 Chinon (Formel XVII), wie es aus dem (o Nitrophenylthio) 1,2 Naphtochinon durch Reduktion und folgender Oxydation entstanden war, erhalten.

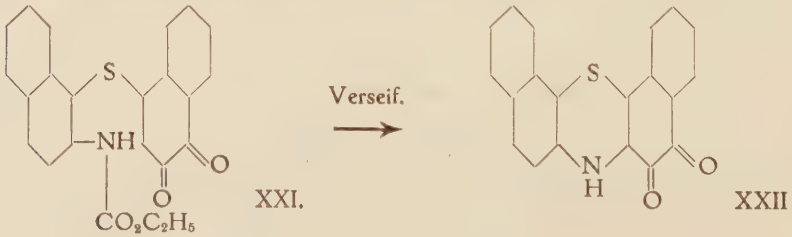


XVII a XVII

Das (2-Carbaethoxyamino-5-Methoxy)-thiophenol lieferte bei der Addition an 1,2 Naphtochinon das (2-Carbaethoxyamino-5-Methoxyphenyl)-thio-1,2-Naphtochinon (Formel XIX) und bei Verseifung das ang. 2 Methoxybenzonaphtothiazin 5,6 chinon (Formel XX)

XIX. XX.

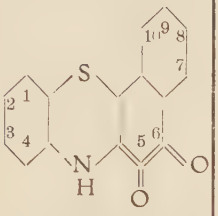
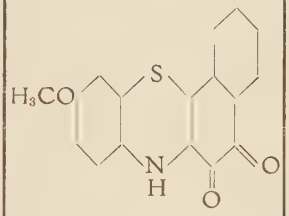
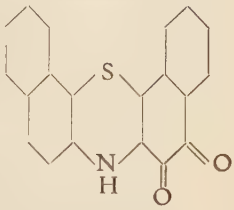
2 Carbaethoxyaminothionaphtol ergab bei Addition an 1,2 Naphtochinon das (2 Carbaethoxyaminonaphtyl-1-thio)-1,2-Naphtochinon (Formel XXI) und nach der Verseifung in der Hitze mit alkoholischem Kali das ang. Dinaphtothiazinchinon der Formel XXII.



XXI. XXII

Es ist hier noch zu erwähnen, daß die verwendeten Carbaethoxyaminothiole alle über die Aminodisulfide dargestellt wurden, da bei der Carbaethoxylierung der freien Aminomerkaptane diese zuerst an der SH-Gruppe einsetzte.

Die nachstehende Übersicht vermittelt einige Eigenschaften der Thiazinringverbindungen des 1,2 Naphtochinons.

Farbe der Lösung in			
konz. Schwefelsäure	rot	smaragd-grün	blau
Borschwefelsäure	gelb-braun	blau mit leichtem Grünstich	violett
Boressigsäureanhydrid	grün (blaust.)	blau mit leichtem Grünstich	smaragd-grün
wässriger heißer Natronlauge	tief-blau	s. schw. löslich schwach grün	s. schw. löslich grün
Hydrosulfitküpe	gelb	gelb	orange
indiff. Lösungsmittel	rot (viol. stichig)	rot (viol. stichig)	rot (viol. stichig)

Die Farbvertiefung durch die Methoxygruppe und durch Angliederung eines weiteren Benzolkernes ist deutlich zu erkennen, besonders bei den Lösungen in Schwefel- und Borschwefelsäure, sowie in Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid.

Versuchsteil.

A. Addition aromatischer Thiole an Chinone.

I. 1. Benzochinon und Thiophenol.

Phenylthiobenzochinon (Formel I):

Versuche von Kraft [1]) mit oben benannten Körpern führten nur zu Bis- und Tris-(Phenylthio)-benzochinonen bezw. Hydrochinonen. Es gelingt nun, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet, das Mono-(Phenylthio)-benzochinon zu erhalten.

1 g Benzochinon wird in 5 ccm Methanol heiß gelöst und durch rasches Abkühlen unter Schütteln fein verteilt ausgefällt. Ferner werden 0,5 ccm Thiophenol (Molverh. 2 Chin. : 1 Thioph.) — dargestellt nach Org. Synt. I. 490 — in 3 ccm Methanol gelöst. Beide Teile werden in einer Kältemischung gut gekühlt und die Merkaptanlösung wird unter gutem Umschütteln zur Chinonsuspension gegeben. Es geht sofort alles mit dunkelroter Farbe in Lösung und alsbald fällt ein dicker, roter Kristallniederschlag aus. Wenige, schwarze Chinhydronkristalle werden durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht, dann wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 1 g d. s. 100% der Theorie.

Aus Benzin Sdp. 100—110° umkristallisiert erhält man rote Nädelchen, die bei 110° eingetaucht, bei 113—114° schmelzen.

In Äther, Benzol und Eisessig ist die Substanz sehr leicht löslich, in Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff, Nitro- und Brombenzol leicht; in Petroläther löst sie sich schwer. 20 ccm Methanol lösen bei Zimmertemperatur 0,19 g.

Analyse:

0,0807 g Substanz: 0,0820 g $BaSO_4$ (nach Grothe und Krekeler) [2]).

C_{12} H_8 O_2 S (M.G. 216)
Ber. S. 14,82% gef. 14,30%

Zur Titration mit salzsaurer Titantrichloridlösung wurde das Chinon, in Eisessig-Natriumacetatlösung mit Phenazin als Indikator versetzt.

72,50 mg: 13,35 ccm n/20 $TiCl_3$ ber. 13,40 ccm.

---

[1]) Diss. Würzburg 1932.
[2]) ang. Ch. 46. 106 (1933).

(Phenylthio)-benzohydrochinon:

Zur Reduktion wurde das Chinon in Aceton gelöst und mit Zinnchlorür, in rauchender Salzsäure, bis zur Entfärbung versetzt. Das ölig ausfallende Hydrochinon wird durch längeres Reiben mit dem Glasstab fest. Noch besser läßt sich dies bewerkstelligen, wenn man Impfkristalle zur Verfügung hat.

Aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert es in weißen, kleinen Kriställchen vom Schmelzpunkt 88 Grad. In Aceton, Essigester, Eisessig, Äther und Benzol ist es leicht löslich, dagegen schwer in Benzin Sdp. 100°; hieraus ist es auch umkristallisierbar.

Die Titration mit n/20 Bleitetraacetat in Eisessiglösung und Dibromtolidin als Indikator ergab für 0,1083 g Substanz einen Verbrauch von 9,81 ccm ber. 9,94 ccm für

$$C_{12}\ H_{10}\ O_2\ S.\ (M.G.\ 218).$$

Ein Teil des Hydrochinons wurde wieder wie folgt zum Chinon oxydiert. Es wurde in Aceton gelöst und in der Kälte mit Bichromat in verdünnter Schwefelsäure versetzt. Zur vollständigen Fällung wurde noch mit Wasser stark verdünnt. Man erhält so das (Phenylthio)-benzochinon wieder in fast quantitativer Ausbeute zurück. Es hatte, ohne Umkristallisation den richtigen Schmelzpunkt von 113°.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessig spalten weder das Chinon, noch das Hydrochinon, Thiophenol ab.

2. Benzochinon und o Nitrothiophenol.

Das (o Nitrophenylthio)-benzohydrochinon (Formel II), das von Kraft[3]) nur im Gemisch mit der Bisverbindung erhalten wurde, konnte nach folgender Darstellungsweise in guter Ausbeute gewonnen werden.

0,78 g (1/200 Mol) o Nitrophenylmerkaptan (Darstellung aus dem Disulfid — Wohlfahrt J. p. Ch. 66, 552 (1902) — durch Reduktion mit Traubenzucker zum Merkaptan — Lecher B. 55, 2427 (1923) — werden in 8 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 4 ccm Wasser tropfenweise fein verteilt ausgefällt. Dazu gibt man unter Kühlung eine Suspension von 0,54 g (1/200 Mol) Benzochinon, das in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Wasser ausgespritzt wurde. Sofort geht alles mit dunkler Farbe in Lösung und gleich darauf fällt die Monoverbindung aus. Abgesaugt mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen, sowie im Exsikkator getrocknet ergaben sich 1,1 g Rohprodukt, d. s. 92% der Theorie, vom Schmelzpunkt 202—203°.

Aus, nicht ganz zum Sieden erhitzten, Nitrobenzol umkristallisiert, und mit Petroläther gewaschen, erhält man zitronengelbe Nädelchen, in einer Ausbeute von 70%, bezogen auf das Rohprodukt. Der Schmelzpunkt, 203—204° Grad, und die Löslichkeiten sind die von Kraft geschilderten.

---

[3]) Diss. Würzburg 1932.

Analyse:

0,0961 g Substanz: 0,0856 g $BaSO_4$.

C_{12} H_9 O_4 N S (M.G. 263)

Ber. S. 12,17% gef. 12,24%.

Die Oxydation, des in Aceton gelösten Hydrochinons, mit wässriger, schwefelsaurer Natriumbichromatlösung lieferte das gelb-braune (o Nitrophenylthio)-benzochinon, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 129° hatte (Kraft F.: 129—130°).

3. Benzochinon und p Nitrothiophenol.

Das (p Nitrophenylthio)-benzohydrochinon (Formel III) wurde von Kraft auch nur immer im Gemenge mit der Bisverbindung erhalten. Es gelingt nun, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet, die Umsetzung vollständig in Richtung der Monoverbindung zu leiten.

0,54 g (1/200 Mol) Benzochinon wurden in 2 ccm Eisessig heiß gelöst und mit ca. 10 Tropfen Wasser fein verteilt zur Ausfällung gebracht. Zu dieser Suspension wurden 0,78 g (1/200 Mol) p Nitrothiophenol, — dargestellt a. d. Disulfid (Wohlfahrt J. p. Ch. 66. 552 [1902] durch Reduktion mit Natriumsulfid und Natronlauge (Zinke A. 400. 7) — in einer feinen Aufschlämmung von 4 ccm Eisessig und ca. 10 Tropfen Wasser, unter Zufügung von 5—6 Tropfen Zinnchlorür in konz. Salzsäure, auf einmal unter Umschütteln gegeben. Es tritt sofortige Lösung unter Gelbfärbung ein und gleich darauf fällt ein zitronengelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, in Methylalkohol gelöst und mit Wasser vorsichtig ausgespritzt. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Reinigung hat das getrocknete Hydrochinon Schmelzpunktkonstanz. F: 182°. Die Ausbeute betrug 0,85 g reines (p Nitrophenylthio)-benzohydrochinon, d. s. 65% der Theorie.

Der Schmelzpunkt und die Löslichkeiten stimmen genau mit den von Kraft gemachten Angaben überein.

Durch Oxydation der Eisessiglösung des Hydrochinons mit Bleitetraacetat in Eisessig, sowie durch Zugabe von wässriger Eisen-3-chloridlösung zur methylalkoholischen des Hydrochinons erhält man das orange-braune Chinon vom Schmelzpunkt 179°.

(p Nitrophenylthio)-benzochinon:

Die Darstellung des Chinons gestaltet man am zweckmäßigsten nach folgender Vorschrift, da sie fast quantitative Ausbeuten liefert.

1,08 g (1/100 Mol) Benzochinon, die durch Erhitzen in 4 ccm Eisessig gelöst und mit 10—20 Tropfen Wasser unter Umschütteln fein verteilt ausgefällt wurden, werden rasch zu einer erkalteten Suspension von 0,78 g (1/200 Mol) p Nitrothiophenol, die in 4 ccm Eisessig gelöst und mit 10—20 Tropfen Wasser ausgefällt wurden, unter kräftigem Umschütteln gegeben. Sofort geht alles mit rot-brauner Farbe in Lösung und alsbald fällt ein orange-brauner Niederschlag aus. Das Chinon lag in einer Ausbeute von 1,3 g vor, die sich damit als 100%ig erwies.

Aus Eisessig umkristallisiert erhält man gold-braune Blättchen, die den von Kraft angegebenen Schmelzpunkt von 179° haben.

Es löst sich in warmem Essigester und Eisessig leicht, dagegen ist es in der Kälte in beiden ziemlich schwer löslich. In Benzol ist es leicht, in Äther und Benzin Sdp. 100° schwer löslich.

Ein Teil des Chinons wurde durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig (gesättigt mit Salzsäuregas) in das zitronengelbe Hydrochinon vom Schmelzpunkt 182° übergeführt.

4. Benzochinon und o Methoxythiophenol.

1 g (1/100 Mol) Benzochinon wird in 5 ccm Methanol heiß gelöst und durch rasches Abkühlen und Umschütteln fein verteilt zur Ausfällung gebracht. Zu der, in einer Kältemischung gut vorgekühlten, Suspension gibt man auf einmal eine ebenso gekühlte Lösung von 0,7 g (1/200 Mol) o Methoxythiophenol — dargestellt nach Gattermann (B. 32. 1147) durch Reduktion von Anisol-o-Sulfinsäure — in 5 ccm Methanol. Beim Umschütteln geht sofort alles in Lösung und nach kurzem Stehen in der Kältemischung, scheiden sich alsbald aus der tiefroten Lösung hellbraune Kristalle ab. Die Ausbeute war 1,1 g. Unter der binokularen Lupe betrachtet erwiesen sich die Kristalle als nicht einheitlich, man konnte hellere gelb-rote und dunklere rote deutlich unterscheiden. Es lag ein Gemisch der Mono- und Bis-(o Methoxyphenylthio)-benzochinone vor.

Zur Trennung des Gemenges wurde in warmem Methanol aufgenommen und von der unlöslichen Bis-Verbindung abfiltriert. Es konnten so zu 1/4 Bis- und 3/4 Monothioverbindung festgestellt werden.

a) (o Methoxyphenylthio)-benzochinon (Formel IV):

Aus der methylalkoholischen Lösung läßt sich die Monoverbindung mit Wasser ausspritzen. Nach einer zweimaligen Umkristallisation, des trockenen Körpers, aus Benzin Sdp. 100—110° ergaben sich gelb-rote, schwertartige, kleine Nadeln mit konstantem Schmelzpunkt. Bei 128° eingetaucht, schmilzt die Substanz bei 130—131° zu einem dunkelroten Tropfen zusammen.

Es liegt das Chinon vor, da es sich mit Zinnchlorür in Eisessig (gesättigt mit Salzsäuregas) reduzieren läßt. Mit Wasser vorsichtig ausgespritzt fällt das weiße Hydrochinon aus. Das Chinon löst sich in Aceton und Benzol leicht, desgleichen in warmem Essigester und Eisessig. In Äther ist es ziemlich schwer löslich, ebenso in kaltem Benzin Sdp. 100°.

Analyse:

0,1080 g Substanz: 0,1000 g $BaSO_4$
C_{13} H_{10} O_3 S (M. G. 246)
Ber. S 12,10% gef. 12,15%.

b) Bis-(o Methoxyphenylthio)-benzochinon (Formel V):

Die in warmem Methanol unlösliche Bis-Verbindung wurde aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhielt dabei rote, breite Nadeln. Bei 237° eingetaucht, sintert es bei 241° und schmilzt bei 245° zu einem dunklen Tropfen.

Mit Zinnchlorür in Eisessig läßt sich das Chinon ebenfalls zum Hydrochinon reduzieren.

In Aceton und Eisessig ist das Chinon ziemlich schwer löslich, in Essigester, Benzin, Benzol und Äther schwer.

Analyse:

0,1181 g Substanz: 0,1405 g $BaSO_4$
C_{20} H_{16} O_4 S_2 (M. G. 384,1)
Ber. S. 16,65% gef. 16,34%.

(o Methoxyphenylthio)-benzohydrochinon
C_{13} H_{12} O_3 S (M. G. 248).

Das unter a) beschriebene Chinon wird in feingepulvertem Zustand mit Zinnchlorür in Eisessig (gesättigt mit Salzsäuregas) versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Dabei geht dieselbe allmählich von gelb in farblos über. Nun wird mit Wasser das weiße Hydrochinon vorsichtig ausgespritzt. Nach dem Trocknen im Exsikkator erwies sich die Ausbeute als fast quantitativ. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin Sdp. 100—110° wurde Schmelzpunktkonstanz erreicht. Bei 135° eingetaucht, sintert es bei 138° und ist bei 142° zu einem leicht-gelben Tropfen geschmolzen.

In Aceton löst sich das Hydrochinon sehr leicht, in Eisessig und Äthanol leicht, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösen es schwer, während es in Petroläther sehr schwer löslich ist.

Zur Reoxydation zum Chinon löst man es in Aceton und versetzt mit einer wässrigen, schwefelsauren Natriumbichromatlösung. Durch einen größeren Wasserzusatz läßt sich die Ausbeute quantitativ gestalten. Aus Benzin Sdp. 100—110° umkristallisiert war der Schmelzpunkt von 130° identisch mit dem für (o Methoxyphenylthio)-benzochinon gefundenen.

Bis-(o Methoxyphenylthio)-benzohydrochinon.
C_{20} H_{18} O_4 S_2 (M. G. 386,1)

Das Bis-thiochinon, wie es unter b) gekennzeichnet ist, wird wie oben in feingepulvertem Zustand mit Zinnchlorür in Eisessig (gesättigt mit Salzsäuregas) verrührt. Es tritt sofort Reduktion ein, das rote Chinon verschwindet, dafür kristallisieren augenblicklich die weißen, glänzenden Blättchen des Hydrochinons in quantitativer Ausbeute aus. Zur Reinigung wird nochmals aus Eisessig umkristallisiert, wobei man konstanten Schmelzpunkt erreicht. Bei 150° eingetaucht, sintert es bei 156° unter Gelbfärbung und schmilzt bei 158° zu einem gelb-braunen Tropfen.

Aus Eisessig und Benzin Sdp. 100° ist es sehr gut umkristallisierbar, auch aus Äthanol, jedoch mit schlechterer Ausbeute. In Aceton ist es leicht, in Benzol ziemlich schwer und in Petroläther sehr schwer löslich.

Wenn man das Hydrochinon, in Aceton gelöst, mit wässriger, schwefelsaurer Natriumbichromatlösung oxydiert und mit Wasser vollständig ausspritzt, liefert es das Chinon in quantitativer Ausbeute zurück. Dieses hat nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol den schon gefundenen Schmelzpunkt von 245°.

(Phenylthio)-1,4-Naphtohydrochinon (Formel VI).

0,8 g 1,4 Naphtochinon (sublimiert) 1/200 Mol wurden in 10 ccm Methanol heiß gelöst und wie schon öfter erwähnt, durch rasche Abkühlung zur Feinverteilung gebracht und in einer Kältemischung gut vorgekühlt. Dazu wird rasch in der Kältemischung eine ebenso gekühlte Lösung von 0.55 ccm Thiophenol 1/200 Mol in 3 ccm Methanol unter kräftigem Schütteln gegeben. In ca. einer halben Stunde geht alles unter Dunkelbraunfärbung in Lösung und beim vorsichtigen Ausspritzen mit Wasser entsteht ein flockiger, gelblicher Niederschlag, in einer Ausbeute von 1,3 g, d. s. rund 100% der Theorie.

Aus Benzin Sdp. 100—110° erhält man nach zweimaliger Umkristallisation weiße Kristalle. Aus 1,3 g wurden so 0,65 g erhalten. Bei 135° eingetaucht, schmolz das Hydrochinon bei 142—143° zu einem dunklen Tropfen zusammen.

Mit Zinkstaub in Eisessig erhitzt spaltet der Körper Thiophenol ab, das am Geruch zu erkennen ist.

Analyse:

0,0587 g Substanz: 0,0514 g $BaSO_4$
$C_{16}H_{12}O_2S$ (M. G. 268)
Ber. S 11,95% gef. 12,0%.

Titration mit Bleitetraacetat in Eisessiglösung und Dibromtolidin als Indikator:

24,0 mg Substanz: 1,9 ccm n/20 $Pbac_4$ ber. 1,8 ccm.

(Phenylthio)-1,4-Naphtochinon.

Zur Darstellung des Chinons wird das Hydrochinon in Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur mit Natriumbichromat in verdünnter Schwefelsäure oxydiert. Es fällt sofort das gelbe Chinon aus. Durch Ausspritzen mit Wasser läßt sich die Ausbeute quantitativ gestalten.

Aus Benzin Sdp. 100—110° umkristallisiert erhält man schöne gelbe, platten- und rautenförmige Prismen. Bei 154° eingetaucht, sintert das Chinon bei 158° und schmilzt bei 160° zu einem rot-gelben Tropfen.

In Aceton ist es leicht löslich, in Eisessig ziemlich schwer, Methanol und Äthanol lösen es schwer, während seine Löslichkeit in Petroläther sehr gering ist.

Die Titration wurde mit n/20 wässriger, salzsaurer Titantrichlorid-Lösung und wegen des tiefen Potenials mit Neutralrot als Indikator durchgeführt. Man arbeitet dabei in der Kälte und mit ausgekochtem und mit CO_2 gesättigtem Eisessig als Lösungsmittel, da die Leukoverbindung des Indikators sehr luftempfindlich ist.

Titration:

$C_{16}H_{10}O_2S$ (M. G. 266)
19,5 mg Substanz: 3,08 ccm n/20 $TiCl_3$-lsg. ber. 2,93 ccm
80,1 mg Substanz: 12,18 ccm n/20 $TiCl_3$-lsg. ber. 12,04 ccm.

Ein Teil des Chinons wurde mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig wieder zum weißen Hydrochinon reduziert, und

durch den Schmelzpunkt von 142° als Mono-phenylthio-1,4-Naphtohydrochinon identifiziert.

6. 1,4-Naphtochinon und o Nitrothiophenol.

1,5 g 1,4-Naphtochinon (sublimiert) wurden in 10 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 3 ccm Wasser tropfenweise fein verteilt ausgefällt, ebenso behandelt wurden 1,8 g o Nitrothiophenol in denselben Mengen Lösungsmittel. Man gibt die beiden erkalteten Suspensionen unter Kühlung auf einmal zusammen und schüttelt kräftig um, vermeidet jedoch jegliches Reiben. Sehr schnell geht alles in Lösung und bald beginnt die Ausscheidung gelber Kristalle (Substanz a), was man durch Zusatz von Impfkristallen beschleunigen kann. Nach kurzer Zeit — in etwa 5—10 Minuten — beginnen sich braun-rote Kristalle (Substanz b) abzuscheiden, in diesem Augenblick wird schnell abgesaugt. Das Filtrat wird ruhig sich selbst überlassen. Nach dem Stehen über Nacht schieden sich reine, braun-rote Kristalle ab. Auch hier erwies sich ein Impfen mit solchen als vorteilhaft. Aus der Mutterlauge konnten mit Wasser noch rote Flocken ausgespritzt werden.

Auch beim Arbeiten in einer Kältemischung erhält man die beiden Stoffe nebeneinander.

a) Bis - (o Nitrophenylthio) - 1,4 - Naphtohydrochinon. (Formel VIII).

Die abgesaugten, gelben Kristalle sind noch etwas mit der roten Monoverbindung verunreinigt, sie werden mit Methanol stehen gelassen und öfter umgeschüttelt, bis diese völlig gelöst ist. Dann wird abgesaugt und aus Brombenzol umkristallisiert. Man erhält so 0,45 g lange, gelbe Nadeln der Dithioverbindung. Bei 232° eingetaucht, schmilzt sie bei 235,5° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. Bei 220° tritt schon Braunschwarzfärbung auf. (Fries und Ochwat B. 56. 1301. F: 233°.)

Das Bis - (o Nitrophenylthio) - 1,4 - Naphtohydrochinon ist in Aceton leicht löslich, desgleichen auch gut in Essigester, während es sich in Methanol, Äther und Eisessig schwer löst. Sehr gering ist seine Löslichkeit in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Aus Nitro- und Brombenzol ist es umkristallisierbar.

Analyse:

0,0346 g Substanz: 0,0721 g CO_2, 0,0085 g H_2O
0,0787 g Substanz: 0,0789 g $BaSO_4$
0,1061 g Substanz: 5,36 ccm Stickstoff (23°, 747 mm).

$C_{22}H_{14}O_6N_2S_2$ (M. G. 466,2)

Ber.	C	56,65	H	3,00	N	6,00	S 13,74
Gef.	C	56,83	H	2,75	N	5,73	S 13,77

Versuche aus der Dithioverbindung mit der äquivalenten Menge 1,4-Naphtochinon die Monothioverbindung zu erhalten, schlugen fehl.

0,2 g der Bisthioverbindung und 0,08 g 1,4-Naphtochinon wurden in 20 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Die tiefrote Lösung wurde über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich rote Kristalle in einer Ausbeute von 0,18 g ab. Die Substanz hat keinen

wohldefinierten Schmelzpunkt. Beim Versuch aus Eisessig umzukristallisieren fallen wieder die gelben Nadeln vom Fp: 235° aus.

Das Dithiohydrochinon wurde in einem zweiten Versuch fein pulverisiert, im Reagenzglas mit feinpulverisiertem 1,4-Naphtochinon in äquivalenten Mengen versetzt und einige Tropfen Eisessig zugegeben. Es liefert beim Verrühren mit einem Glasstab sofort die roten Kristalle, wie oben. Beim Versuch umzukristallisieren, erhält man wieder die gelben Nadeln des Dithiohydrochinons.

Es tritt also ohne Zweifel nur Chinhydronbildung zwischen 1,4-Naphtochinon und dem gelben Dithiohydrochinon ein.

Die beim Umkristallisieren anfallenden gelben Nadeln wurden auch, wie nachstehend beschrieben, in das Chinon übergeführt und durch den Mischschmelzpunkt von 254° als dieses indentifiziert.

Bis-(o Nitrophenylthio)-1,4-Naphtochinon.
$C_{22} H_{12} O_6 N_2 S_2$ (M. G. 464).

Durch Oxydation der Eisessiglösung des Hydrochinons mit einer Bleitetraacetat-Lösung in Eisessig, erhält man das rote Chinon, das fast quantitativ aus der Lösung herausfällt. Aus Brombenzol umkristallisiert erhält man zinnober-rote Nädelchen, die bei 250° eingetaucht, bei 255—256° zu dunklen Tropfen schmelzen. (Fries und Ochwat B. 56. 1301 F: 253°). Die Lösungen des Chinons sind orange-rot.

In Methanol, Äther, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff ist es schwer löslich. Ziemlich schwer in Benzol und Essigester, sehr schwer in Petroläther und Benzin.

Die Reduktion mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig geht in der Kälte sehr langsam vor sich. Bei etwas Erwärmen geht jedoch sofort alles in Lösung und beim Abkühlen kristallisiert das gelbe Hydrochinon in schönen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 235° aus.

b) (o Nitrophenylthio)-1,4-Naphtohydrochinon
(Formel VII).

Die aus der Lösung noch ausgefallenen braun-roten Kristalle wurden aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die Ausbeute an kleinen Nädelchen der Monothioverbindung betrug 0,4 g. Bei 175° eingetaucht, sintert sie bei 178° und schmilzt bei 181° zu einem dunklen Tropfen.

In Aceton ist das Hydrochinon sehr leicht löslich, in Methanol leicht, ziemlich schwer dagegen in Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Benzin.

Analyse:

0,0737 g Substanz: 0,0547 g $BaSO_4$
0,1056 g Substanz: 0,0802 g $BaSO_4$
$C_{16} H_{11} O_4 NS$ (M. G. 313)
Ber. S 10,22% gef. 10,20%, 10,42%.

Titration mit n/20 $Pbac_4$-Lösung in Eisessig und Dibromtolidin als Indikator: 0,0463 g Substanz: 3,04 ccm n/20 $Pbac_4$-Lösung ber. 2,97 ccm.

(o Nitrophenylthio)-1,4-Naphtochinon.

Durch Oxydation des Hydrochinons, mit Chromsäure oder Blei-

tetraacetat in Eisessig, kristallisiert das zugehörige Chinon sofort in gelben Kriställchen aus. Aus Eisessig ist es umkristallisierbar, man erhält es dann in kleinen, gelben Blättchen. Bei 195° eingetaucht, schmilzt es bei 203,5° zu einem dunklen Tropfen.

In Aceton und Benzol ist es leicht löslich, in Methanol schwer und sehr schwer in Petroläther.

Die Titration, mit Titantrichlorid (in wässriger, salzsaurer Lösung) in der Kälte im Überschuß versetzt und mit Bleitetraacetat zurücktitriert, dabei Methylenblau als Indikator, ergab für 0,0219 g Substanz, die in Eisessig und Aceton gelöst waren 13,25 ccm n/20 $TiCl_3$-Lösung ber. 13,5 ccm für $C_{16}H_9O_4NS$ (M. G. 311).

Mit Wasser läßt sich das rote Hydrochinon aus der Lösung ausspritzen.

7. 1,2-Naphtochinon und o Nitrothiophenol.

(o Nitrophenylthio)-1,2-Naphtohydrochinon. (Vergleiche Formel IX).

Zur Umsetzung wurde das Verfahren angewendet, das schon beim Benzo- und Naphtochinon von Erfolg begleitet war.

1,5 g reines 1,2-Naphtochinon wurden in 10 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 3 ccm Wasser tropfenweise unter Umschütteln fein verteilt ausgefällt, ebenso wurden 1,8 g o Nitrothiophenol (etwas mehr als im Molverh. 1:1) in den gleichen Lösungsmittelmengen suspendiert und auf einmal unter Kühlung und kräftigem Umschütteln dazu gegeben. Sofort geht alles mit tiefroter Farbe in Lösung und alsbald scheiden sich rasch einheitliche, dunkelrot-braune Kristalle ab. Man läßt noch zur vollständigeren Kristallisation über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit Benzin und Petroläther nach. Die Ausbeute betrug so 2,65 g, d. s. 88% der Theorie. Aus Chlorbenzol umkristallisiert erhält man dunkelrote, breite Nadeln. Bei 184° eingetaucht, schmilzt das Hydrochinon bei 186—187° zu einem dunkelroten Tropfen.

Es löst sich in Aceton leicht, in Äther ziemlich leicht, in Eisessig ziemlich schwer und in Benzin schwer. Von Natronlauge wird es mit gelb-brauner Farbe, die wahrscheinlich durch Autoxydation hervorgerufen wird, gelöst.

Titration mit Bleitetraacetat in Eisessig- und Acetonlösung, Dibromtolidin als Indikator: 0,0821 g Substanz: 5,24 ccm n/20 $Pbac_4$-Lösung ber. 5,24 ccm für $C_{16}H_{11}O_4NS$.

(o Nitrophenylthio)-1,2-Napthochinon. (Formel IX).

Zur Darstellung des Chinons wird das Hydrochinon in Aceton gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Natriumbichromat und Schwefelsäure versetzt. Das Chinon fällt beim Ausspritzen mit Waser fast quantitativ aus. Aus Eisessig umkristallisiert erhält man es in braunen, breiten Nadeln, die sternförmig zusammenhängen. Der Schmelzpunkt liegt bei 215—217°.

In Aceton ist es sehr leicht löslich, in Methanol, Benzol, Essigester

und Brombenzol dagegen schwer. Petroläther und Benzin lösen es sehr schwer.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig erhält man das dunkelrote (o Nitrophenylthio)-1,2-Naphtohydrochinon wieder zurück. Es wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert.

III. 8. Chinizarinchinon und Thiophenol.

(Phenylthio)-chinizarin. (Formel X).

Die Darstellung des Körpers gelang nur unter Verwendung von umkristallisiertem Chinizarinchinon — dargestellt nach Dimroth B. 55. 485 —. Die Umkristallisation wurde aus Benzol vorgenommen. Bei Benutzung des ziemlich reinen Rohproduktes entstand Chinizarin.

4,8 g Chinizarinchinon (umkristallisiert aus Benzol) wurden in 60 ccm Eisessig von 50° aufgeschlämmt, in ein Wasserbad von 50° gestellt und unter kräftigem, mechanischen Rühren 2,2 g Thiophenol, gelöst in 30 ccm Eisessig, ganz langsam im Verlaufe von 3/4 Stunden zutropfen lassen. Man läßt nun bis auf 40° abkühlen, saugt ab und erhält so einheitliche dunkle Prismen in einer Ausbeute von 4,5 g, d. s. rund 70% der Theorie. Aus der Mutterlauge fallen beim Erkalten und auf Wasserzusatz noch wesentliche Mengen Chinizarin aus.

Die erhaltenen 4,5 g der Thioverbindung wurden aus 10 ccm Chlorbenzol umkristallisiert; es wurden so 4,1 g reine Substanz gewonnen. Bei 199° eingetaucht, sintert das Phenylthiochinizarin bei 203° u. schmilzt bei 205,5° in einem dunkelroten Tropfen zusammen.

Mit Zinkstaub und Eisessig etwas erwärmt, spaltet sich Thiophenol ab.

In Aceton und Benzol ist es leicht löslich, in Methanol, Eisessig und Essigester ziemlich schwer. Die Löslichkeit in Benzin Sdp. 100° ist sehr gering. Die Lösungen weisen gelbstichig-rote Farbe auf.

Vergleich der Spektren von Chinizarin und Phenylthiochinizarin,

in Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid. Die Lösungen wurden nur ganz kurz gekocht.

a) Chinizarin: Die Farbe der Lösung ist fuchsinrot, mit starker, gelber Fluoreszenz. Die Absorptionslinien liegen bei (490 schwach) 523 und 563.

b) Phenylthiochinizarin: Die Farbe der Lösung ist fuchsinviolett, dagegen tritt aber deutlich rote Fluoreszenz nur unter der Analysenquarzlampe auf. Die Absorptionslinien liegen bei (510 schwach) 548 und 590.

Analyse:

0,0644 g Substanz: 0,0438 g $BaSO_4$
$C_{20}H_{12}O_4S$ (M. G. 348)
Ber. S 9,2% gef. 9,34%.

Die Wirkung von Bleiacetat auf die Bildung von Chinizarin
bei der Darstellung von Phenylthiochinizarin.

Bei den Versuchen zur Gewinnung von Phenylthiochinizarin aus Thiophenol und rohem Chinizarinchinon, das durch Oxydation von Chinizarin und Bleitetraacetat gewonnen wurde, wurde wie erwähnt, das Chinizarinchinon zu Chinizarin reduziert. Es lag die Vermutung nahe, daß das bei der Reduktion von Bleitetraacetat entstandene, dem Chinon anhaftende, Bleiacetat die Ursache war. Den Beweis erbrachte folgender Versuch.

1,2 g aus Benzol umkristallisiertes Chinizarinchinon, wie es oben zur Darstellung von Phenylthiochinizarin verwendet worden war, wurden, in der auf 50° gehaltenen Eisessiglösung (15 ccm), mit 0,55 g Thiophenol in 8 ccm Eisessig ganz langsam, tropfenweise versetzt. Jedoch wurden vor Zugabe des Thiophenols 2 Tropfen einer molaren Bleiacetat-Eisessiglösung zur Aufschlämmung gegeben, so daß die Lösung etwa m/300 für Bleiacetat war. Nachdem alles Thiophenol im Verlaufe von etwa einer halben Stunde zugetropft war und die Lösung sich auf 40° abgekühlt hatte, wurde filtriert. Die abgesaugten Kristalle waren ebenso Chinizarin, wie es bei dem Versuche mit nicht umkristallisiertem Chinizarinchinon erhalten wurde.

Sämtliche Versuche wurden mit Eisessig „Merk 99—100%" durchgeführt.

9. Chinizarinchinon und o Nitrothiophenol.
(o Nitrophenylthio)-chinizarin (Formel XI).

2,4 g, aus Benzol umkristallisiertes Chinizarinchinon wurden in 50 ccm Eisessig suspendiert, dann 1,6 g o Nitrothiophenol in 20 ccm Eisessig auf einmal zugegeben und kräftig umgeschüttelt. Sofort tritt Reaktion ein, unter Fällung eines dicken, feinen, kristallinen, orangen Niederschlags. Zur vollständigen Umsetzung des Chinizarinchinons wird noch kurze Zeit auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit etwas Eisessig, dann mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute beträgt 3,8 g, d. s. 97% der Theorie. Aus Chlorbenzol umkristallisiert erhält man rote, filzige Nädelchen, die bei 240° eingetaucht, bei 253° sintern und bei 256—257° zu einem dunklen Tropfen schmelzen.

Die Absorptionsspektren der Lösungen in Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid liegen bei 545 und 590.

In Benzol ist die Substanz ziemlich schwer löslich, in Aceton, Methanol, Eisessig und Benzin schwer.

Analyse:
0,0820 g Substanz: 0,0491 g $BaSO_4$
$C_{20}H_{11}O_6NS$ (M. G. 393)
Ber. S 8,15%, gef. 8,22%.

Reduktion: Versuche, die Nitrogruppe im o Nitrophenylthiochinizarin zur Aminogruppe zu reduzieren, führten nur zur Spaltung und als leicht faßbares Produkt wurde Leukochinizarin erhalten.

Mit Eisessig und Zinkstaub tritt in der Kälte keine Veränderung ein, erst beim Erwärmen schlägt die Farbe der Lösung von rot nach gelb um. Nach dem Dekantieren vom Zinkstaub wurde vorsichtig mit Wasser ausgespritzt, wobei gelbe Flocken ausfielen. Aus Benzin Sdp. 100° umkristallisiert erhält man gelbe Nädelchen vom Fp. 156°. Durch den Mischschmelzpunkt von 156° mit Leukochinizarin und durch die Löslichkeiten, sowie durch die negative Schwefelprobe, wurde es als dieses indentifiziert.

0,2 g des Nitrokörpers wurden mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig 4 Tage stehen gelassen, wobei die Farbe der Lösung von rot noch dunkelgelb übergeht. Beim Ausspritzen mit Wasser wurde ebenso Leukochinizarin erhalten. (Mischschmelzpunkt 156°).

Das gleiche Ergebnis zeitigte der Versuch mit Zinnchlorür in mit Salzsäuregas gesättigtem Äther. Die Spaltung geht hier jedoch viel langsamer vor sich, was an der Farbänderung von rot nach gelb zu erkennen ist. Wenn man etwas Äther verdampfen läßt, scheiden sich lange Nadeln ab. (Mischschmelzpunkt mit Leukochinizarin 156°).

0,2 g des Nitrothiokörpers wurden kalt in Alkali aufgeschlämmt und in der Kälte mit Natriumhydrosulfit reduziert. Aus der Lösung fällt beim Stehen nach einiger Zeit ein gelber Körper aus, der sich nach dem Umkristallisieren und Mischschmelzpunkt von 155° mit Leukochinizarin, ebenfalls als solches erwies.

Der Schmelzpunkt des zum Vergleich verwendeten Leukochinizarins war 155—156° und nicht, wie von V. H. Meyer und Sonder [4]) angegeben 157—158°.

10. 5 Oxy-Anthradichinon und o Nitrothiophenol.

(o Nitrophenylthio) - 1,4,5 - Trioxyanthrachinon. (Formel XII a oder b).

1.4,5-Trioxyanthrachinon wurde mit der äquivalenten Menge Bleitetraacetat zum 5 Oxy-Anthradichinon oxydiert und diese Lösung mit o Nitrothiophenol zur Reaktion gebracht.

0,25 g (1/1000 Mol) 1,4,5-Trioxyanthrachinon wurden mit 100 ccm Eisessig in der Kälte zum größten Teil in Lösung gebracht und nun 0,44 g Bleitetraacetat (d. s. 16,5 ccm einer eingestellten Eisessiglösung) unter Umschütteln zugegeben. Die Farbe der roten Lösung wird dunkler und hat nach einstündigem Stehen ihren tiefsten Farbton erreicht. Jetzt wird die Lösung von 0,155 g o Nitrothiophenol in 10 ccm Eisessig unter kräftigem Schütteln zugegeben. Die Farbe der rot-schwarzen Lösung ändert sich nach braun hin. Nach dem Stehen über Nacht wird abgesaugt und mit etwas Eisessig gewaschen. Ausbeute 0,15 g. Die Hauptmenge wird aus der Mutterlauge in hellroten Flocken ausgespritzt und beträgt 0,2 g, so daß die Ausbeute insgesamt 100%ig ist. Aus Eisessig umkristallisiert erhält man feine, dunkelbraune Nädelchen, die sternförmig zusammenhängen.

---

[4]) A. 420. 122 (1926).

Es löst sich in Aceton, Äthanol, Benzol, Essigester und Benzin schwer. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe, die etwas rotstichig ist, während sich 1,4,5-Trioxyanthrachinon mit blaustichig, roter Farbe löst.

Die Spektrallinien der beiden, sowohl der Lösungen in Borschwefelsäure, als auch in Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid, liegen dicht beieinander, so daß keine deutliche Unterscheidung möglich ist.

Analyse:

0,03653 g Substanz: 0,0204 g $BaSO_4$
$C_{20}H_{11}O_7NS$ (M. G. 409)
Ber. S 7,82% gef. 7,52%.

11. Alizarinbordeauxchinon und o Nitrothiophenol.

(o Nitrophenylthio) - Alizarinbordeaux (siehe Formeln XIII a, b, c).

Auch das Chinon des Alizarinbordeaux wurde nicht isoliert, sondern die nach O. Dimroth [5]) dargestellte Lösung gleich mit o Nitrothiophenol zusammengebracht.

0,27 g (1/1000 Mol) Alizarinbordeaux wurden in ca. 100 ccm Eisessig kalt gelöst. Zu dieser Lösung wurden 16,5 ccm, d. s. 0,44 g $Pbac_4$ einer eingestellten Lösung in Eisessig gegeben. Sofort tritt die blauviolettrotstichige Farbe des Alizarinbordeauxchinons auf. Nun wurden 0,155 g o Nitrothiophenol in 10 ccm Eisessig auf einmal dazu gegeben und kräftig umgeschüttelt, wobei die Farbe der Lösung in braun umschlug. Nach zweistündigem Stehen schieden sich 0,25 g feine, dunkelbraune Kristalle ab und mit Wasser konnten noch weitere 0,07 g ausgespritzt werden, so daß die Ausbeute 76% der Theorie betrug. Aus Nitrobenzol umkristallisiert erhält man braune, schwertartige Nädelchen, deren sehr undeutlicher Schmelzpunkt bei ca. 290° liegt.

Die Löslichkeit ist in Äthanol und Petroläther sehr gering, in Aceton, Benzin, Eisessig und Chlorbenzol löst es sich schwer, während es in 1,2,4 Trichlorbenzol etwas löslicher ist. Von konz. Schwefelsäure wird es mit tiefblauer Farbe gelöst, die Lösungsfarbe in Kalilauge dagegen ist tief rot-violett.

Vergleich der Absorptionsspektren.

Lösungsmittel:	Alizarinbordeaux:	Thioverbindung:
Kalilauge	550—610	560—620
Borschwefelsäure	580—655	550—640
Essigs.-anhydrid-Boressigs.-anhydrid	550	545 sehr schwach
	590 starker Streifen	580—590 schwacher Streifen
	640 schwacher Streifen	630—640 starker Streifen

[5]) B. 54. 3050.

Die Farbe der beiden Lösungen in Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid ist tief rot-violett mit braun-roter Fluoreszenz.

Analyse:

0,0396 g Substanz: 0,0217 g $BaSO_4$
$C_{20}H_{11}O_8NS$ (M. G. 425)
Ber. S 7,53% gef. 7,53%.

Zur Darstellung der Thioverbindung konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel zu benutzen, scheiterte an der leichten Oxydierbarkeit des o Nitrophenylmerkaptans zum Disulfid in dieser Lösung. Auch bei sehr schnellem Arbeiten entsteht, bis gerade alles gelöst ist, sofort das Disulfid unter SO_2-Gas-Entwicklung. Das oo' Nitrodiphenyldisulfid wurde durch den Schmelzpunkt von 195° indentifiziert, nachdem es aus der konz. Schwefelsäurelösung, unter Kühlung, mit Wasser ausgespritzt worden war.

Ebenso schlug die Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel fehl. Alizarinbordeaux wurde heiß in diesem, in einem Quarzgefäß gelöst und zur Feinverteilung rasch abgekühlt. Nun wurde die äquivalente Menge festes Bleitetraacetat zugegeben. Es tritt zwar vorübergehend Blauviolettfärbung durch das entstandene Chinon auf, aber die Farbe geht sofort in braun-rot über.

Darstellung der Acetylverbindung von (o Nitrophenylthio)-Alizarinbordeaux.

Die Verbindung wurde in Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und mit 1 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Sie geht langsam, in etwa 5—6 Stunden, in Lösung und erst beim Stehen über Nacht kristallisiert die Acetylverbindung aus. Aus Essigsäureanhydrid, besser jedoch aus Eisessig, umkristallisiert erhält man kleine, gelbe Kristalle in fast quantitaver Ausbeute, die bei 210° eingetaucht, bei 228° sintern und bei 231 bis 232° zu einem dunkelgelben Tropfen schmelzen. In Aceton, Äthanol, Methanol, Benzin, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff ist der Körper schwer löslich und ziemlich schwer in Benzol und Chlorbenzol.

Die analog dargestellte Acetylverbindung des Alizarinbordeaux schmilzt bei 204—205°, während sie nach Liebermann und Kostanecki (A. 240. 302 [1887]) bei 201° schmelzen sollte.

12. Alizarinbordeaux-Chinon und Thiosalicylsäure.

(o Carbonsäurephenylthio) - Alizarinbordeaux (siehe Formeln XIV a, b, c).

0,27 g (1/1000 Mol) Alizarinbordeaux werden in ca. 100 ccm Eisessig kalt gelöst und 0,44 g Bleitetraacetat (d. s. 16,5 ccm einer eingestellten Eisessiglösung) zugegeben; sofort tritt die Blaurotfärbung der Lösung durch das Alizarinbordeaux-Chinon auf. Nun werden 0,15 g (1/1000 Mol) Thiosalicylsäure in 30 ccm Eisessig unter kräftigem Schütteln auf einmal hinzugegossen. Die Farbe der Lösung schlägt augenblicklich nach braun-rot um. Nach dem Stehen über Nacht werden die ausgefallenen, braun-roten Kristalle abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen und ge-

trocknet. Die Ausbeute betrug 0,25 g. Aus der Mutterlauge konnten mit Wasser noch weitere 0,15 g ausgespritzt werden, so daß sich die Gesamtausbeute auf 95% der Theorie belief.

Zur Trennung von, in beiden Fraktionen, vorhandenem Alizarinbordeaux werden sie kalt in gesättigter Kaliumbicarbonat-Lösung aufgenommen, vom ungelösten Alizarinbordeaux abfiltriert und aus dem Filtrat die reine Thioverbindung mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Man filtriert am besten durch ein im Trichter enganliegendes Filter, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und kristallisiert aus Nitrobenzol um. Man erhält so braune, filzige Nädelchen.

In Eisessig, Äthanol, Benzol und Chlorbenzol sind sie schwer, in Benzin sehr schwer löslich.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit tiefblauer Farbe, ähnlich der des Alizarinbordeaux. In Natriumcarbonat-Lösung löst er sich mit rot-violetter. Die Farbe des Alizarinbordeaux hierin ist viel rotstichiger. Gesättigte Kaliumbicarbonat-Lösung löst ihn langsam mit rot-violetter Farbe. Alizarinbordeaux ist hierin vollständig unlöslich.

Die Absorptionsspektren in Borschwefelsäure und Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid weisen nur sehr geringe Unterschiede gegen die von Aliz.-Bordeaux auf.

Analyse:

0,03945 g Substanz: 0,0226 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{12}O_8S$ (M. G. 424)
Ber. S 7,56% gef. 7,86%.

B. Synthese von Thiazonen.

1. Phenazthion (Formel XV) aus (o Nitrophenylthio)-benzohydrochinon.

Zur Reduktion der Nitrogruppe im Hydrochinon wird dieses fein pulverisiert, mit wässriger, salzsaurer Zinnchlorür-Lösung in geringem Überschuß versetzt und solange im gelinden Sieden gehalten, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten erhält man das Chlorid des o Aminophenylthiobenzohydrochinons in feinen, weißen Kristallen, die sich beim Stehen an der Luft durch Oxydation langsam rot-violett färben. Es ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, unlöslich ist es in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Die Oxydation des Aminchlorids zum Phenazthion wurde mit wässriger Eisen-3-chlorid-Lösung vorgenommen. 0,5 g Aminchlorid wurden in Wasser gelöst und unter gutem Rühren zu einer Eisenchlorid-Lösung gegeben. Es fallen sofort rot-braune Flocken aus. Die Ausbeute an trokkener Substanz war 0,35 g, d. s. 81% der Theorie.

Zur Umkristallisation wird das Thiazon heiß in Benzol gelöst und vorsichtig mit Petroläther ausgespritzt, bis eben Trübung auftritt, nun noch einmal zum Sieden erhitzt und langsam kristallisieren lassen. Man erhält so braun-rote Nadeln, die rosettenartig zusammenhängen. Bei 159° eingetaucht, sintern sie bei 162° und sind bei 164° zu einem dunklen Tropfen geschmolzen.

Es löst sich mit tiefroter Farbe in Eisessig, Äthanol und Benzol leicht, in Methanol ziemlich schwer. In Benzin und Petroläther ist es schwer löslich. In größeren Mengen heißen Wassers löst es sich leicht.

Bei der Reduktion des Phenazthions in einer methylalkoholischen Lösung mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure tritt sofortige Entfärbung auf. Durch Ausspritzen mit Wasser entsteht ein weißer Niederschlag, der sich in heißem Wasser löst und beim Erkalten wieder auskristallisiert. An der Luft tritt Oxydation zum tiefroten Phenazthion ein. Mit Bleitetraacetat-Lösung in Eisessig erfolgt sofortige Tiefrotfärbung.

Analyse:

0,03051 g Substanz: 0,0750 g CO_2 — 0,00793 g H_2O
0,03579 g Substanz: 1,99 ccm N (25°, 750 mm) —
0,0277 g Substanz: 0,03117 g $BaSO_4$
$C_{12}H_7ONS$ (M. G. 213)
Ber. C 67,60 H 3,28 N 6,57 S 15,00
Gef. C 67,04 H 2,91 N 6,28 S 15,45.

Analyse, Schmelzpunkt und Löslichkeiten stimmen mit den Angaben von Kehrmann[6]) über das Phenazthion überein. Er erhielt den Körper durch Oxydation von Thiodiphenylamin mit Eisenchlorid.

2. Benzonaphtothiazon (Formel XVI) aus (o Nitrophenyl)-thio-1,4-Naphtohydrochinon.

Die Reduktion der Nitrogruppe in benanntem Hydrochinon wird am besten mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig vorgenommen. 0,25 g des fein gepulverten Hydrochinons werden mit 3 ccm Reduktionslösung angesetzt und stehen lassen. Zunächst geht die rote Substanz in Lösung, was an der Rotgelbfärbung erkennbar ist, dann erfolgt nach 4—5 Stunden Reduktion; die Lösung wird gelb-grün und nach dem Stehen über Nacht scheiden sich weiße Kristalle, die etwas grünlich angefärbt sind, ab. Die Ausbeute war 0,17 g, d. s. 68% der Theorie.

Es liegt das Chlorid des (o Aminophenylthio)-1,4-Naphtohydrochinons vor (Chlornachweis mit Silbernitrat positiv). Eine Umkristallisation gelang nicht, da das Aminchlorid beim Lösen sofort zu einem rot-violetten Körper oxydiert wird. Es ist in Aceton, Wasser, Essigester und Eisessig leicht löslich, in Benzol schwer und in Petroläther und Benzin sehr schwer.

Zur Oxydation zum Benzonaphtothiazon wird es in Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur eine wässrige Lösung von Eisen-3-chlorid zugegeben. Es fällt sofort das Oxydationsprodukt als roter Niederschlag fast quantitativ aus. Er wird abfiltriert, getrocknet und aus Benzin Sdp. 100—110° umkristallisiert. Man erhält rote, filzigzusammenhängende Nadeln. Bei 170° eingetaucht, sintern sie bei 172° und schmelzen bei 175,5° zu einem dunklen Tropfen zusammen.

Es ist mit gelbstichiger, roter Farbe leicht löslich in Methanol, Eisessig, Aceton, Chlorbenzol und mit goldgelber Farbe in Benzol.

[6]) A. 322. 54 (1902).

Analyse:

0,0309 g Substanz: 0,0827 g CO_2 — 0,0100 g H_2O
0,0303 g Substanz: 1,52 ccm N (23°, 747 mm)
0,0511 g Substanz: 0,0452 g $BaSO_4$
$C_{16}H_9ONS$ (M. G. 263)
Ber. C 73,0 H 3,42 N 5,33 S 12,17
Gef. C 72,99 H 3,62 N 5,70 S 12,15.

Analyse, Schmelzpunkt und Löslichkeiten bestimmen die Substanz, als das von Kehrmann — A. 322.55 (1902) und B. 54.651 (1921) — dargestellte Phenonaphtothiazon, für das er als beste Darstellungsmethode die Oxydation von Tiophenyl-α-naphtylamin mit Eisenchlorid angibt.

3. Ang. Benzonaphtothiazin 5,6 chinon (Formel XVII) aus (o Nitrophenylthio)-1,2-Naphtohydrochinon.

Das Hydrochinon wird in etwa 3n Natronlauge gelöst und solange Natriumhydrosulfit zugegeben, bis die braune Lösung eine gelbe Farbe annimmt, wobei auch ein gelber Niederschlag auftritt. Nun wird ausgeäthert und der Äther, ohne zu trocknen, verdampft, dabei wird die Farbe der Lösung durch Oxydation rot. Den roten Rückstand nimmt man in Methylalkohol auf und oxydiert mit wässriger Eisen-3-chloridlösung, die man unter Rühren langsam zufließen läßt. Es fällt dabei ein brauner Niederschlag aus, der sich durch Zusatz von Wasser noch vermehrt. Man kristallisiert, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen, aus Nitrobenzol um und erhält feine bronze-glänzende, violette Nädelchen des Thiazons. Bei 280° eingetaucht, sintert es bei 292° und schmilzt bei 294—295° zu einem dunklen Tropfen.

Daß ein Chinon vorliegt, ist daran zu erkennen, daß die Lösung in Eisessig durch wässrige Titantrichloridlösung entfärbt und durch Wasserstoffsuperoxyd wieder zurückoxydiert wird.

In Aceton, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff ist der Körper ziemlich schwer löslich. In Benzin schwer und in Benzol leicht. Er löst sich mit roter, violettstichiger Farbe, besonders in heißem Nitrobenzol.

In kalter Natronlauge löst er sich schwer, dagegen ist er in heißer mit tiefblauer Farbe löslich. Beim Erkalten fallen wieder dunkle Flokken aus, die wahrscheinlich das Alkalisalz darstellen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, in Borschwefelsäure gelb-braun und in Essigsäureanhydrid-Boressigsäureanhydrid grün mit blauem Stich. Mit Natronlauge und Hydrosulfit erhält man eine gelbe Küpe.

Analyse:

0,329 g Substanz: 0,0827 g CO_2 — 0,0102 g H_2O.
0,0474 g Substanz: 2,23 ccm N (25° 750 mm).
0,0638 g Substanz: 0,0516 g $BaSO_4$
$C_{16}H_9O_2NS$ (M. G. 279)
Ber. C 68,78 H 3,25 N 5,02 S 11,49
Gef. C 68,55 H 3,47 N 5,54 S 11,11.

Ein Chlorsubstitutionsprodukt einer isomeren Verbindung ist im D. R. P. 398 878 [7]) und D. R. P. 421 326 [8]) beschrieben. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe, in Alkali mit anfangs grüner, dann fällt das dunkelblaue Alkalisalz aus.

4. Darstellung der chlorfreien isomeren Verbindung (Formel XVIII) aus o Aminothiophenol und 1,2 Naphtochinon.

0,6 g 1,2-Naphtochinon und 0,45 g o Aminothiophenol — dargestellt nach Bogert Am. Soc. 46.1309 über das Zinksalz —, als Chlorid, wurden heiß in je ca. 6 ccm Eisessig gelöst und heiß zusammengegeben. Hierauf wurde ca. $^1/_2$—1 Stunde auf 80—90° erhitzt. Die Lösung wird dabei tiefrot. Beim Erkalten scheidet sich ein dunkles Pulver in einer Ausbeute von 0,7 g ab. Mit Wasser lassen sich noch weitere 0,25 g ausspritzen, so daß die Ausbeute insgesamt 90 % beträgt. Der Körper läßt sich schlecht umkristallisieren, da er in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

In Alkali löst er sich mit anfangs grüner Farbe, dann fällt ein blauschwarzer Niederschlag aus. In konz. Schwefelsäure ist die Farbe der Lösung braun-rot, mit violettem Stich.

5. ang. Benzonaphtothiazin-5,6-chinon (Formel XVII) aus (o Carbäthoxyamino)-thiophenol und 1,2-Naphtochinon.

Die Darstellung des o o' Diaminodiphenyldisulfids nach Bogert (Am. Soc. 46.1309) lieferte, wie auch vom Verfasser selbst festgesellt wurde, sehr schlechte Ausbeuten. Dagegen wurden gute Ausbeuten nach Möhlau (B. 45.133) erzielt, der das o o' Dinitrodiphenyldisufid nicht mit Zinkstaub in Eisessig, sondern mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung reduziert. Man erhält so Ausbeuten von durchschnittlich 85 %.

Bei den Versuchen, im Chlorid des o Aminothiophenols, die Aminogruppe mit Essigsäureanhydrid zu versetzen, bildete sich nur das am Schwefel acetylierte Produkt, was an der leichten Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und an der Unlöslichkeit in Natronlauge zu erkennen war. Bei freier S H-Gruppe und acetylierter NH_2-Gruppe müßte gerade das Umgekehrte der Fall sein.

Auch wenn man vom Diaminodiphenyldisulfid ausgeht, dieses acetyliert, zum Merkaptan reduziert und nun mit 1,2 Naphtochinon kuppelt, erhält man kein zufriedenstellendes Ergebnis. Es wurde deshalb die Acetylierung verlassen und die entsprechenden Versuche mit Chlorkohlensäureester aufgenommen.

Di-(o carbaethoxyaminophenyl)-disulfid.

1,4 g o o' Diaminodiphenyldisulfid werden kalt in der eben nötigen Menge Benzol gelöst und dann unter Umschütteln 1,5 ccm Chlorkohlensäureester tropfenweise zugegeben. Sofort fällt ein flockiger Nieder-

[7]) Frdl. 14. 751 4. (1921—1925).
[8]) Frdl. 15. 438 (1925—1927).

schlag aus. Es wird noch einige Zeit gut durchgeschüttelt und zur vollständigeren Umsetzung über Nacht stehen lassen, dann abfiltriert und der Rückstand mit Benzol und Äther ausgewaschen. Das ausgefallene Produkt — 1,1 g — ist das Chlorid des o o' Diaminodiphenyldisulfids. Es wurde durch Mischschmelzpunkt F : 209—210° identifiziert. Es löst sich leicht in Wasser, und mit wässrigem Ammoniak läßt sich das freie Amin sofort wieder ausfällen. Dieses hat gleich den richtigen Schmelzpunkt von 92—93°.

Analyse:

0,04693 g Substanz: 4,45 ccm N (18°, 759,5 mm)
C_{12} H_{12} N_2 S_2 ber. N 11,29 % gef. 11,12 %.

Vom Filtrat und von der Waschlösung werden Äther und Benzol im Vakuum weggedampft. Als Rückstand bleibt ein Öl, das sich beim Anreiben mit verdünnter Salzsäure verfestigt. Sind Impfkristalle vorhanden, so wird alles gleich beim Verdampfen der letzten Benzolreste fest. Es ergab sich nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser eine Ausbeute von 1,0 g des dicarboxaethylierten Disulfids. Aus wenig Methanol oder Äthanol umkristallisiert, erhält man feine, weiße, leicht gelblich angefärbte Nädelchen, die sternförmig aneinander hängen. Bei 85° eingetaucht sintert die Substanz bei 90° und schmilzt bei 92—93° zu einem gelben Tropfen.

In Aceton ist es sehr leicht, in Eisessig, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, dagegen in Benzin Sdp. 100° ziemlich schwer und in Petroläther schwer.

Analyse:

4,020 mg Substanz: 1,82 mg H_2O—8,115 mg CO_2
4,320 mg Substanz: 1,95 mg H_2O—8,740 mg CO_2
3,469 mg Substanz: 0,226 ccm N (21°, 743 mm)
3,774 mg Substanz: 0,247 ccm N (20°, 744 mm)
5,010 mg Substanz: 5,970 mg $BaSO_4$
5,492 mg Substanz: 6,520 $BaSO_4$
C_{18} H_{20} O_4 N_2 S_2
Ber. C 55,10 H 5,10 N 7,14 S 16,34
Gef. C 55,05 H 5,07 N 7,40 S 16,37
55,18 5,05 7,44 16,31.

Um zu erreichen, daß das gesamte Diaminophenyldisulfid carboxaethyliert wird, wurde zu einer gleichen Versuchsanordnung, wie oben, die äquivalente Menge Kaliumcarbonat, zur Wegnahme der freiwerdenden Salzsäure, als Bodenkörper zugesetzt und über Nacht auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es bildete sich jedoch in genau der gleichen Weise wie oben das Chlorid des Diaminophenyldisulfids.

Reduktion zum Merkaptan und Addition an 1,2 Naphtochinon.

1 g des dicarboxaethylierten Aminodisulfids wird heiß in ca. 10 ccm Äthanol gelöst, mit 2 ccm Eisessig und unter Kochen mit Zinkstaub versetzt. Es wird solange am Sieden gehalten, bis alles zum Merkaptan reduziert ist, was an der Entfärbung der gelben Lösung zu erkennen ist.

Nun wird vom überschüssigen Zinkstaub abdekantiert, dieser noch mit etwas heißem Alkohol ausgewaschen und die Lösung erkalten lassen. Die Merkaptanlösung wurde nun auf einmal zu einer erkalteten Aufschlämmung von 0,8 g 1,2 Naphtochinon (Molverh. 1 : 1) in 6 ccm Äthanol, die heiß gelöst und durch rasches Abkühlen unter Umschütteln fein verteilt ausgefällt wurden, gegeben. Es geht zunächst das 1,2 Naphtochinon in Lösung und sofort fällt das grün-schwarze Chinhydron aus der dunkelgrünen Lösung aus. Nun wird eine Lösung von 1,8 g $FeCl_3$ 6 H_2O (etwas mehr als im Verh. 1 : 2) in 5 ccm 50%igem Alkohol unter kräftigem Umschütteln zugefügt. Die grüne Farbe der Lösung geht in dunkelbraun über, der grün-schwarze Niederschlag verschwindet und augenblicklich fallen die braun-gelben Kristalle des Kupplungsproduktes aus. Die Ausbeute erwies sich als fast quantitativ.

Die Umkristallisation wurde aus Äthanol unter Zusatz von etwas wässriger Eisenchlorid-Lösung vorgenommen. Nach dem Absaugen wird mit etwas Äthanol und gut mit Wasser gewaschen. Man erhält so feine, orange-gelbe Nädelchen des (o Carbaethoxyaminothio)-1,2-Naphtochinons (Formel XVIIa), das bei 175° eingetaucht, bei 188° sintert und bei 191° zu einem dunkelroten Tropfen schmilzt.

Mit Zinnchlorür in Eisessig läßt es sich zum weißen Hydrochinon reduzieren. In Aceton ist es sehr leicht löslich, in Methanol und Tetrachlorkohlenstoff ziemlich schwer. Unlöslich ist es in verdünnter Salzsäure, dagegen ist es in Natronlauge mit grün-blauer Farbe löslich.

Analyse:

4,438 mg Substanz: 1,68 mg H_2O — 10,54 mg CO_2
4,208 mg Substanz: 1,55 mg H_2O — 9,99 mg CO_2
4,293 mg Substanz: 0,171 ccm N (23°, 738 mm)
6,270 mg Substanz: 0,254 ccm N (22°, 738 mm)
4,821 mg Substanz: 3,195 mg $BaSO_4$, 5, 200 mg
Substanz: 3,595 mg $BaSO_4$
$C_{19}H_{15}O_4NS$

Ber.	C 64,60	H 4,25	N 3,97	S 9,07
Gef.	C 64,77	H 4,24	N 4,46	S 9,10
	64,75	4,12	4,55	6,79.

Verseifung des (o Carbaethoxaminothio)-1,2-Naphtochinons (Formel XVIIa) zum ang. Benzonaphtothiazin 5,6 chinon.

0,1 g des Chinons wurden in 5 ccm Methanol aufgeschlämmt, mit methylalkoholischem Kali im Überschuß versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung ist zunächst tiefbraun, wird jedoch nach viertelstündigem Sieden tiefgrün. Nun wird der überschüssige Methylalkohol weggedampft, wobei das Kaliumsalz ausfällt. Man macht mit Eisessig eben sauer, läßt einmal kräftig aufkochen und erkalten. Aus der tiefroten Eisessig-Lösung scheiden sich dabei rot-violette Kristalle in einer fast quantitativen Ausbeute von 0,08 g ab. Die Umkristallisation aus Nitrobenzol lieferte bronzeglänzende, violette Nädelchen.

Die so erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem durch Reduktion und darauffolgende Oxydation aus (o Nitrophenylthio)-1,2-

Naphtohydrochinon erhaltenen Chinon (Formel XVII), in Bezug auf Löslichkeiten, Schmelzpunkt, alkalische Lösung und Reduktion mit Natriumhydrosulfit. Ferner ist die Farbe der Lösungen in konz. Schwefelsäure, Borschwefelsäure und Boressigs. anhydr. gleich.

6. Ang. 2 Methoxybenzonaphtothiazin 5,6 chinon (Formel XX) aus (2 Carbaethoxyamino- 5 Methoxy)-thiophenol und 1,2 Naphtochinon.

Die Darstellung des Merkaptans wurde in Anlehnung an Versuche im D. R. P. 360 690 [9]) und von Hauser [10]) vorgenommen. In ersterem sind Versuche mit o Anisidin, von letzterem solche mit p Phenetidin näher beschrieben.

20 g Anisidin wurden in 20 g konz. Salzsäure heiß gelöst und erkalten lassen. Das salzsaure Salz kristallisiert in weißen Nadeln aus. Im Exsikkator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet ergaben sich 26,5 g d. s. 100 % der Theorie.

6,2 g des trockenen, salzsauren Salzes wurden nach D. R. P. 360 690 mit 70 g Schwefelchlorür 3 Stunden lang auf 50—80° erhitzt und lieferten nach dem Erkalten und Verdünnen mit Ligroin, sowie nach kräftigem Waschen mit diesem 8,5 g d. s. 100 % der Theorie, gelb-braunes Anlagerungsprodukt.

Es löst sich in Wasser mit gelber Farbe, zersetzt sich jedoch in diesem nicht. Eine Probe des Anlagerungsproduktes wurde 6 Stunden mit Wasser gerührt und in diesem noch 2 Tage stehen lassen. Es war keinerlei Zersetzung festzustellen.

Die Reduktion und Darstellung des Zinkmerkaptids wurde analog nach Hauser vorgenommen.

3 g Anlagerungsprodukt wurden unter Rühren in 25 ccm Wasser eingetragen und zu der Aufschlämmung 6 ccm Eisessig hinzugefügt. Nun wird unter kräftigem Rühren portionsweise Zinkstaub zugegeben, bis die Farbe der Lösung schwach-gelb geworden ist. Es scheidet sich zunächst eine dunkle, schmierige Masse ab, die aber bei weiterem Rühren, in ca. 3—4 Stunden, in größeren grün-gelben Klumpen fest wird. Die Klumpen enthalten noch Zinkstaub eingeschlossen, da etwa das 2—3fache der theoretischen Menge desselben verwendet wurde. Nun wird von der schwach-gelben Lösung abfiltriert, die Klumpen zerkleinert und in konz. Salzsäure eingetragen. Hierbei tritt eine starke Wärmetönung mit mächtiger Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Von dem wenigen, noch ungelösten Zinkstaub wird abgesaugt und zu der Lösung solange konz. Natriumacetatlösung zugefügt, bis sie auf Kongopapier nicht mehr sauer reagiert. Dabei fällt das Zinksalz des 2 Amino-5-methoxyphenylmerkaptans in Form weißer Flocken, in einer Ausbeute von 2,3 g d. s. 97 % der Theorie, aus.

Es läßt sich mit Jodlösung titrieren, wobei das entsprechende Disulfid gebildet wird. Ein Molekül Zinksalz verbraucht dabei 2 Atome Jod.

0,0941 g Zinksalz, die in verdünnter Salzsäure gelöst waren, verbrauchten 4,8 ccm n/20 Jodlösung, mit Stärkelösung als Indikator, be-

[9]) Frdl. 14. 911 6. (1921—1925).
[10]) Helv. Chim. Act. XI 207. 7.

rechnet 5,4 ccm. Es entspricht dies einem Reinheitsgrad von rund 90 %, der für die Weiterverarbeitung vollständig genügte.

Di (2 Amino-5-methoxyphenyl)-disulfid.

Nachdem sich die Darstellung des Disulfids durch Oxydation des Zinksalzes mit Eisenchlorid nicht bewerkstelligen ließ, da die Substanz sofort verharzte, wurde nach obigem Verfahren mit Jodlösung gearbeitet.

Das Zinksalz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert, mit etwas Stärkelösung versetzt und nun ca. 2 n Jod-Jodkalium-Lösung bis zum Umschlag zufließen lassen. Mit Thiosulfat stumpft man den geringen Überschuß bis eben zur Entfärbung der blauen Jodstärke ab. Das Disulfid scheidet sich zum Teil in gelben Flocken ab, jedoch bleibt die Hauptmenge gelöst. Man versetzt nun mit konz. Natriumacetatlösung, bis zur Neutralreaktion auf Kongopapier; dabei fällt noch mehr Disulfid, jedoch in etwas öliger Form, aus. Jetzt äthert man 2—3mal aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und verdampft den Äther im Vakuum. Der Rückstand, ein zähes, gelbes Öl, liefert beim Anreiben mit Äthanol gelbe Disulfidkristalle, in fast quantitaver Ausbeute. Nochmals aus Äthanol umkristallisiert, erhält man derbe, gelbe Kristalle, die bei 180° eingetaucht, sich bei 190° dunkel färben und bei 217°, unter Schwarzfärbung und Zersetzung, die an den aufsteigenden Gasbläschen erkennbar ist, schmelzen.

Di-(2 Carbaethoxyamino-5-methoxyphenyl)-disulfid.

Das umkristallisierte Disulfid wurde kalt in Äther gelöst und unter Umschütteln mit Chlorkohlensäureester im Überschuß versetzt. Zur vollständigeren Umsetzung wurde über Nacht stehen lassen. Nun wurde das ausgefallene gelbe, salzsaure Salz abgesaugt und vom Filtrat der Äther im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende gelbe Harz verfestigt sich beim Stehen über Nacht; es wird jedoch sofort fest, wenn man es mit wenig Äthanol anreibt. Aus diesem läßt es sich auch umkristallisieren und liefert so die weißen Kristalle des dicarboxaethylierten Aminodisulfids, das bei 100° eingetaucht, bei 114° Gelbfärbung zeigt und bei 115—116° zu einem gelben Tropfen schmilzt.

Aus dem salzsauren Salz läßt sich durch Lösen in Methanol und Einrühren der Lösung in wässriges Ammoniak das freie Diamindisulfid wieder zurückgewinnen und von neuem der Carboxaethylierung zugängig machen.

Reduktion zum 2-Carbaethoxyamino-5-methoxy-thiophenol und Addition an 1,2 Naphtochinon.

1 g des carboxaethylierten Disulfids wird heiß in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit ca. 2 ccm Eisessig versetzt und nun unter gelindem Sieden Zinkstaub hinzugegeben. Es wird solange erhitzt, bis die gelbe Lösung fast farblos geworden ist, was etwa 5—10 Minuten dauert. Nun wird vom Zinkstaub, der sich zusammengeklumpt hat, abdekantiert,

dieser nochmals mit heißem Alkohol ausgewaschen und die erkaltete Merkaptanlösung zu einer fein verteilten Aufschlämmung von 0,7 g 1,2 Naphtochinon (Molverh. 1:1) in wenig Äthanol gegeben. Sofort geht alles mit tief dunkelgrüner Farbe, durch Chinhydronbildung, in Lösung. Nun gibt man eine Lösung von 3 g $FeCl_3 6H_2O$ in möglichst wenig 50-prozentigem Alkohol zu, wobei die Farbe der Lösung augenblicklich nach dunkelbraun umschlägt. Nach dem Stehen über Nacht bei etwa 4—5° ist die Hauptmenge in gelb-braunen Kristallen ausgefallen. Abgesaugt, mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet ergaben sich 1,5 g, d. s. 89 % der Theorie, an (2-Carbaethoxyamino-5-methoxyphenyl)-thio-1,2-Naphtochinon. Man kristallisiert am besten aus Äthanol um und erhält so orange-gelbe Nädelchen, die sternförmig zusammenhängen. In Eisessig und Benzol ist das Chinon leicht löslich, dagegen schwer in Benzin und Petroläther.

Mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig, erhält man das weiße Hydrochinon.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge läßt sich mit Wasser noch eine dunkle Schmiere ausspritzen, die jedoch nicht kristallisiert werden konnte.

Verseifung des (2-Carbaethoxyamino-5-methoxyphenyl)-thio-1,2-Naphtochinons (Formel XIX) zum ang. 2 Methoxybenzonaphtothiazin 5,6 chinon (Formel XX).

0,5 g des umkristallisierten Körpers werden in Methylalkohol aufgeschlämmt und mit einem Überschuß von methylalkoholischem Kali versetzt, wobei die etwas gelb gefärbte Lösung sofort dunkel wird. Beim Erhitzen geht alles in Lösung und nach ½stündigem Verseifen in der Hitze ist die Lösung tiefgrün geworden, während sich das Kaliumsalz z. T. in dunkelgrünen Flocken ausgeschieden hat. Nun dampft man den Methylalkohol zum größten Teil weg, versetzt den Rückstand mit Eisessig, bis die Lösung sauer reagiert und läßt eine halbe Stunde sieden. Das Ringschlußprodukt scheidet sich schon in der Hitze in Form von dunklen, rot-violetten, feinen Kristallen aus der tiefroten Eisessiglösung ab. Aus der erkalteten Lösung ließen sich 0,41 g, mit Petroläther gewaschene Ausbeute erhalten. Es sind dies 100 % der Theorie. Aus Chlorbenzol ist es umkristallisierbar, man erhält dann kleine, feine, rot-violette Nädelchen.

In den Lösungsmitteln Eisessig, Äthanol und Benzol ist der Körper schwer löslich, in Petroläther und Benzin vollständig unlöslich. Die Lösungen zeigen rote Farbe.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragd-grün, mit Wasser ausgespritzt erhält man dunkelrote Flocken. In Borschwefelsäure ist die Lösungsfarbe blau mit leichtem Stich ins Grüne, auch in Boressigsäureanhydrid löst er sich blau, mit leichtem grünen Stich. In heißer Natronlauge ist er fast unlöslich. Mit Natronlauge und Hydrosulfit erhält man eine gelbe Küpe, aus der der Farbstoff sich durch Oxydation wieder blau mit grünem Stich ausscheidet.

Analyse:

0,0582 g Substanz: 0,0466 g $BaSO_4$
0,0375 g Substanz: 1,53 ccm N (23°, 752 mm)
$C_{17}H_{11}O_3NS$
Ber. S. 10,36% N 4,53%
Gef. S 10,98 N 4,65. (Das Atomverh. ist 1 S : 1,03 N).

7. Ang. Dinaphtothiazinchinon (Formel XXII) aus 2-Carbaethoxyamino-1-thionaphtol und 1,2 Naphtochinon.

Die Darstellung des Aminomerkaptans gestaltete sich nach D.R.P. 360 690 [11]) und D.R.P. 367 344 [12]). Es wurde zunächst aus βNaphtylamin mit Schwefelchlorid ein Anlagerungsprodukt erhalten, das über das Zinksalz das Chlorid des Aminomerkaptans liefert.

20 g βNaphtylamin wurden heiß in 24 g Eisessig gelöst und erkalten lassen, indem man die Lösung in eine Reibschale gießt. Die breiig erstarrte Masse gibt man portionsweise unter gutem Rühren zu 170 g Schwefelchlorid und erwärmt langsam auf 50—70°. Bei dieser Temperatur wird 4 Stunden gerührt. Dann wird erkalten lassen und mit Ligroin verdünnt. Nach dem Absaugen wird noch gut mit Benzol und Ligroin gewaschen. Die Ausbeute betrug 32 g, d. s. 95 % der Theorie.

Das Anlagerungsprodukt wird in Eiswasser eingetragen und solange gerührt, bis alles in Form von weißen Blättchen ausgeschieden ist, was etwa 4 Stunden dauert, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nun wird das Zersetzungsprodukt mit Alkohol angeteigt und in alkalische Hydrosulfit-Lösung eingetragen, wobei die Temperatur auf 30—50° gehalten wird. Nach der völligen Lösung fällt man mit Zinkchlorid und säuert mit Essigsäure an. Das schwer lösliche Zinksalz wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. 40 g Anlagerungsprodukt lieferten so 35 g Zinksalz, d. s. 100 % der Theorie.

Das Zinksalz wird nun unter Turbinieren portionsweise in konz. Salzsäure eingetragen, wobei sofort das weiße Chlorid des Aminomerkaptans ausfällt. Aus 20 g Zinksalz wurden so 19 g erhalten, was einer 93%igen theoretischen Ausbeute entspricht.

Di-(2-Aminonaphtyl)-disulfid.

Es wird durch Oxydation mit wässriger Eisen-3-chlorid-Lösung aus dem Chlorid des Aminomerkaptans erhalten.

2,5 g des Chlorids des 2-Aminonaphtylmerkaptans wurden heiß in 50—60 ccm Wasser unter Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure gelöst und von evtl. Ungelöstem abfiltriert. Das dabei Ausgefallene wird durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht und nun unter Rühren Eisenchlorid-Lösung langsam zugegeben bis der auftretende gelbe Niederschlag eine etwas grünliche Farbe annimmt. Beim Erkalten fällt zunächst etwas Öliges von dunkler Farbe aus, dann kommen gold-gelbe Kristalle aus der Lösung. Nach dem Abkühlen in Eiswasser hat sich

[11]) Frdl. 14. 911 7. (1921—1925.
[12]) Frdl. 14. 913 3. (1921—1925).

alles verfestigt. Die Ausbeute betrug 1,8 g, d. s. 78 % der Theorie.

Bei der Umkristallisation aus Eisessig werden gelbe, derbe Kristalle erhalten. Es liegt nur das Monochlorid des Diaminodisulfids vor, was daran zu erkennen ist, daß sich bei Zugabe von rauchender Salzsäure das weiße Dichlorid bildet.

Die freie Diaminodisulfidverbindung wird in quant. Ausbeute erhalten, wenn man das umkristallisierte Chlorid in Methylalkohol löst und unter Rühren langsam in eine wässrige Ammoniaklösung fließen läßt. Sie fällt zunächst in gelben Flocken, die etwas harzig sind, aus, aber beim Stehen über Nacht wird alles fest. Der Reinheitsgrad war für die Weiterverarbeitung vollständig genügend.

Di-(2 Carboxaethylaminonaphtyl)-disulfid.

2 g des trockenen Aminodisulfids werden kalt in Benzol vollständig gelöst und nun 2 g Chlorkohlensäureester unter Umschütteln langsam zufließen lassen. Das sich bildende salzsaure Salz fällt sofort in Form gelber Flocken aus. Zur vollständigeren Umsetzung läßt man über Nacht stehen. Nun wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. So wurden 1,2 g salzsaures Salz erhalten, aus dem man durch Eintragen der methylalkoholischen Lösung in Ammoniak das Diaminodisulfid wieder zurückgewinnen kann.

Vom Filtrat und von der Waschlösung wurde das Benzol im Vakuum weggedampft. Man erhält so ein gelb-braunes Harz, das mit verdünnter Salzsäure behandelt feste gelbe Klumpen, in einer quantitativen Ausbeute von 1,2 g liefert.

Aus Methanol umkristallisiert erhält man derbe, gelbe Prismen des dicarboxaethylierten Aminodisulfids, das bei 150° eingetaucht, bei 156 bis 157° sintert und bei 158° zu einem goldgelben Tropfen schmilzt. In Eisessig ist es leicht löslich, ebenso in Benzol, in Benzin ziemlich leicht und in Petroläther schwer. Aus Äthanol ist es auch umkristallisierbar, jedoch mit wesentlich schlechterer Ausbeute.

Reduktion zum 2-Carboxaethylamino-1-thionaphtol und Addition an 1,2 Naphtochinon.

Zur Reduktion des dicarboxaethylierten Disulfids wurden 1,5 g in 30 ccm Äthanol heiß gelöst, unter Zufügung von 10 ccm Eisessig. Zu der gelben, heißen Lösung wird in Portionen Zinkstaub gegeben und bis zur Entfärbung am Sieden gehalten. Dann wird vom zusammengeballten, überschüssigen Zinkstaub abdekaniert, dieser noch mit etwas heißem Äthanol ausgewaschen und erkalten lassen.

Die Merkaptan-Lösung gibt man nun bei Zimmertemperatur zu einer feinen Suspension von 0,95 g 1,2 Naphtochinon in 15 ccm Äthanol. Sofort geht das Naphtochinon mit tief-dunkelgrüner Farbe, die durch Chinhydronbildung hervorgerufen wird, in Lösung. Es werden nun 4 g $FeCl_3\,6H_2O$ in 20—25 ccm 50%igem Alkohol unter kräftigem Umschütteln auf einmal zugefügt. Die Farbe der Lösung ändert sich von grün nach dunkelbraun und sofort kommen orange-gelbe Kristalle heraus, die nach 1—2stündigem Stehen abgesaugt und mit etwas Alkohol und Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 1,9 g, d. s. 78 % der

Theorie. Aus der Mutterlauge lassen sich mit Wasser noch dunkelbraune Flocken ausspritzen, die nicht identisch mit dem auskristallisierten Körper waren und nicht weiter untersucht wurden.

Aus Eisessig kristallisiert man das (2 Carboxaethylaminonaphtyl)-thio-1,2-Naphtochinon um und erhält es in feinen, langen, orangen Nadeln, die bei 210° eingetaucht, bei 233° sintern und bei 234—235° zu einem dunklen Tropfen schmelzen. In Methanol, Äthanol und Benzol ist es ziemlich schwer löslich, in Petroläther und Benzin sehr schwer. Mit Zinnchlorür in, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig läßt sich das Chinon zum weißen Hydrochinon reduzieren.

Verseifung des (2-Carbaethoxyaminonaphtyl-1-thio)-1,2-Naphtochinons Formel XXI) zum ang. Dinaphtothiazinchinon (Formel XXII).

1,2 g der Thioverbindung wurden in Methanol aufgeschlämmt und mit methylalkoholischem Kali im Überschuß versetzt. Es geht alles unter Dunkelbraunfärbung in Lösung und nach ½stündigem Kochen am Rückfluß, geht die Farbe allmählich über oliv-grün in dunkel-grün über, wobei sich gleichzeitig dunkle Flocken des Kaliumsalzes abscheiden. Nun wird die Hauptmenge des Methylalkohols abdestilliert, erkalten lassen und die ausgefallenen dunkelgrünen Flocken abfiltriert. Man erhält sie in einer Ausbeute von 0,85 g, d. s. 87 % der Theorie.

Zur Gewinnung des freien Dinaphtothiazinchinons wird mit 30 ccm Eisessig eine Viertelstunde am Rückfluß gekocht und erkalten lassen, wobei es sich in dunkelblau-violetten Flocken abscheidet, die mit Petroläther gewaschen, eine Ausbeute von 0,7 g, d. s. etwa 72 % bezogen auf das carbaethoxylierte Aminochinon, ergaben.

Die Verseifung läßt sich auch in der Kälte bewerkstelligen, jedoch ist es hier nötig über Nacht stehen zu lassen, wobei die Farbe der Lösung von gelb über gelb-braun in oliv-grün übergeht. Aus 0,1 g wurden so 0,08 g, d. s. 87 % des dunkelgrünen Kaliumsalzes gewonnen, die mit Eisessig 0,07 g des Dinaphtothiazinchinons lieferten. Es sind dies 85 % der Theorie.

Aus Chlorbenzol ist es umkristallisierbar, man erhält feine, kleine, blau-violette Nädelchen. Es löst sich in Eisessig, Äthanol, Benzol und Benzin schwer, in Nitrobenzol ziemlich schwer und in Petroläther ist es vollständig unlöslich.

Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln haben rot-violette Farbe. In konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe blau, mit leichtem violetten Stich, in Borschwefelsäure violett und in Boressigsäureanhydrid smaragd-grün. In heißer Natronlauge ist der Körper sehr wenig, mit schwach grün-blauer Farbe, löslich. Mit methylalkoholischem Kali bildet sich beim Erhitzen die dunkelgrüne Farbe, die von der Salzbildung herrührt, wie bei der Verseifung wieder zurück. In Natronlauge mit Hydrosulfit löst sich der Farbstoff und bildet eine gelb-rote Küpe, aus der bei Oxydation wieder der blau-violette Farbstoff ausfällt.

Analyse:

0,0348 g Substanz: 0,0242 g $BaSO_4$
$C_{20} H_{11} O_2 N S$
Ber. S 9,73% Gef. 9,55%.

Lebenslauf.

Am 23. Februar 1911 wurde ich, Karl Aichinger, als Sohn des Steuerinspektors Hans Aichinger und seiner Ehefrau Luise, geb. Keim, in Aschaffenburg geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch trat ich in die Oberrealschule Aschaffenburg über, wo ich im März 1930 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1930 immatrikulierte ich mich an der Universität Würzburg zum Mathematikstudium. Im Wintersemester 1930/31 begann ich daselbst das Studium der Chemie und legte im November 1933 das erste und im Juni 1935 das zweite Verbandsexamen ab.

Vom November 1935 bis Juni 1937 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

N.B. In sämtlichen Semesterferien war ich als Werkstudent im chemischen Laboratorium der Materialprüfstelle der Rhein-Main-Donau A.-G. München für den Ausbau der Groß-Schiffahrtsstraße Rhein-Main-Donau tätig.